

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

Caraterização de filmes finos de $W_{90}Ti_{10}$ e de titânio, utilizados na indústria eletrónica

Filipe Costa Correia



Tese submetida à Universidade do Porto para candidatura à obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Dissertação realizada sob a supervisão científica:

Professor Doutor Manuel Vieira

Dissertação realizada sob a supervisão profissional:

Eng.º Rodrigo Almeida

Março 2014

À Cecília e aos meus anjos

“ Try not to become a man of success, but rather try to become a man of value.”

“ Insanity: doing the same thing over and over again and expecting different results.”

“ The true sign of intelligence is not knowledge but imagination.”

Albert Einstein

“ It is in the admission of ignorance and the admission of uncertainty that there is a hope for the continuous motion of human beings in some direction that doesn’t get confined, permanently blocked, as it has so many times before in various periods in the history of man.”

“I was born not knowing and have had only a little time to change that here and there.”

“For a successful technology, reality must take precedence over public relations, for Nature cannot be fooled.”

Richard P. Feynman

“ Não é fácil escrever uma tese com uma bebé, mas é muito bom.”

Filipe Correia

Agradecimentos

Agradeço a todas as pessoas e respetivas instituições pela colaboração na realização deste trabalho, em especial:

- Ao Professor Manuel Vieira do [Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais \(DEMM\)](#) da [Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto \(FEUP\)](#), pela orientação, empenho e ajuda, sem a qual a realização deste trabalho não seria possível.
- A Nanium, S.A. como instituição, principalmente ao conjunto das pessoas pela qual é constituída, que me concederam a oportunidade para trabalhar em filmes finos num ambiente industrial.
- Às pessoa do [Departamento de Engenharia Mecânica \(DEM\)](#) da [Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra \(FCTUC\)](#), nomeadamente à Doutora, Sofia Ramos, pelos conhecimentos, disponibilidade e amabilidade demonstrados; à Professora Doutora Teresa Vieira, por ter facultado a utilização do equipamento de pulverização catódica; e a todos com quem me cruzei e com quem conversei, designadamente ao secretariado e alunos, sempre cooperantes e afáveis.
- Ao [Instituto de Física dos Materiais da Universidade do Porto \(IFIMUP\)](#), em especial ao seu presidente Doutor João Ventura, e à responsável pelo equipamento de difração de raios X, Doutora Maria Paz Garcia, por me terem proporcionado a utilização do mesmo.
- Ao Mestre, Rodrigo Almeida, pela amizade, pelas interessantes preleções, e pelo tempo dispensado na análise e correção crítica da tese.
- Ao Professor, Joaquim Gonçalves pela correção linguística da tese.
- AO Mestre, Rui Rocha, do [Centro de Materiais da Universidade do Porto \(CEMUP\)](#), pelo contributo acerca das técnicas de microscopia eletrónica e interpretação de dados.
- À Professora Doutora, Filomena Viana, por ter-me concedido várias cartas de difração.
- Ao [DEMM](#) da [FEUP](#), pela forma personalizada como trata os seus alunos.

Um profundo agradecimento aos meus colegas de trabalho Ana Santos, Raquel Pinto e Mário Ribeiro, proporcionadores de um extraordinário ambiente de trabalho, tolerando discussões científicas ao almoço e nas pausas, pelos encorajamentos e aprazíveis momentos de convívio/aprendizagem. Em geral a todos com quem trabalhei.

Resumo

O objetivo deste trabalho é produzir filmes finos de $W_{90}Ti_{10}$, caracteriza-los e perceber como as condições de deposição alteram a microestrutura gerada. A intenção foi, dotar a Nanium S.A. de um amplo conhecimento científico sobre a deposição deste tipo de filme fino que será depositado durante o processo industrial de encapsulamento de um circuito integrado. O filme tem como função, promover a adesão, e impedir a difusão em interfaces metal-metal e metal-polímero. Com este trabalho pretende-se munir a empresa de um poder de compreensão e previsão que acelera todo o processo de desenvolvimento e permite reduzir custos.

Os filmes foram produzidos e estudados. Foi possível compreender a relação entre, as condições de deposição, microestrutura gerada e o desempenho. De uma forma breve, conclui-se que:

- Os filmes possuem uma composição química diferente do alvo, o teor de Ti incorporado no filme é menor do que o existente no alvo quando se utiliza Argon. Esse fenómeno foi interpretado, e é qualitativamente descrito o seu comportamento em função dos parâmetros de deposição;
- A Microestrutura dos filmes foi sempre a colunar. Não foi possível verificar experimentalmente variações da microestrutura em função das condições de deposição;
- Determinaram-se as estruturas cristalinas presentes nos filmes, nomeadamente uma mistura de fases:
 - Uma solução sólida de Ti numa matriz de $W-(\alpha)$;
 - Uma solução sólida de Ti numa matriz de $W-(\beta)$.

Mostrou-se que a técnica de Difração de Raios X permite aferir a estrutura cristalina e o parâmetro rede, além de outras propriedades não exploradas neste estudo, tudo a um custo reduzido.

Abstract

The aim of this work is to produce thin films of $W_{90}Ti_{10}$, characterizes them and see how the deposition conditions modify the microstructure generated . The intention was, to provide Nanium a broad scientific knowledge on the conditions of deposition of the thin film to be deposited during the manufacturing process of encapsulation of an integrated circuit. The film has the function to promote adhesion and prevent the diffusion of metal-metal and metal-polymer interfaces. With this work, is intended to afford the company of a power of understanding and prediction which speeds up the development process and reduces costs

The films were produced and studied . It was possible to understand the relationship between the deposition conditions, microstructure and performance. Briefly , it is concluded that :

- Films have different chemical composition of the target, the Ti content incorporated into the film is smaller than the existing in the target, when using Ar. This phenomenon was interpreted and this behavior is qualitatively described as function of deposition parameters.
- The microstructure of the observed films was always columnar. We were unable to verify experimentally changes depending on deposition conditions.
- The crystal structures of the films was determined, namely a mixture of two phases:
 - An solid solution of Ti in a $W-(\alpha)$ matrix;
 - An solid solution of Ti in a $W-(\beta)$ matrix.
- It was shown that the technique of X-ray Diffraction allow to check the crystal structure and lattice parameters, and other properties not explored in this study, all at a reduced cost.

Résumé

L'objectif de ce travail est de produire des films minces de $W_{90}Ti_{10}$, les caractérisés et comprendre comment les conditions de dépôt modifient la microstructure obtenu. L'intention fut, de doter la Nanium SA d'une vaste connaissance scientifique sur les conditions de dépôt de la couche mince, qui doit être déposé au cours du processus d'encapsulation d'un circuit intégré. Le film a pour fonction de favoriser l'adhérence et empêcher la diffusion des interfaces métal-métal et métal-polymère.

L'intention fut de fournir la société d'une vaste connaissance scientifique, quelle n'avait pas, à propos de ces films. La munir d'un pouvoir de compréhension et de prédiction qui accélère et réduit les coûts du processus de développement. Avec ce travail on prétends doter l'entreprise d'un pouvoir de compréhension et prédiction qui accélère le processus de développement et réduit les coûts. Les films ont été réalisés et étudiés. Il fut possible de comprendre la relation entre les conditions de dépositions, la microstructure et de la performance des mêmes. En bref, on est conclu que:

- Les films ont une composition chimique différente de la cible, la teneur en Ti incorporé dans le film est inférieure à celui de la cible, quand on utilise de l'Ar. Ce phénomène a été interprété, et est qualitativement décrit en fonction des paramètres de dépôt;
- La microstructure des films observé a toujours été colonnaire. Il n'a pas été possible de vérifier expérimentalement des variations de microstructure en fonction des conditions de dépôt;
- Nous avons déterminé les structures cristallines présentes dans le film, à savoir un mélange de phases:
 - Une solution solide de Ti dans une matrice de $W-(\alpha)$;
 - Une solution solide de Ti dans une matrice de $W-(\beta)$.
- Il a été montré que la technique de diffraction des rayons X permet d'évaluer la structure des cristaux et leur paramètres de maille, et d'autres propriétés non explorés dans cette étude, à un coût réduit.

Conteúdo

Lista de Acrónimos, Siglas e Símbolos	xix
Glossário	xxi
1 Introdução	1
1.1 A eletrónica	2
2 Filmes finos	5
2.1 Introdução	5
2.2 Descrição geral do processo de deposição	7
2.3 A Pulverização Catódica	8
2.3.1 A produção das espécies a produzir	8
2.3.2 O transporte das espécies pulverizadas	9
2.3.3 A condensação do material sobre o substrato, a formação do filme	10
2.3.4 Variantes da pulverização catódica e outras técnicas	10
2.4 A Microestrutura dos filmes finos	12
3 Barreira de difusão	17
3.1 A difusão na <i>seed layer</i>	18
3.2 Tipos de barreiras de Difusão	19
4 Posição do problema	23
4.1 Introdução	23
4.2 A <i>seed-layer</i> vs as <i>traces</i> de cobre e os <i>Al-pad</i>	24
4.2.1 Difusão entre as camadas de Al e Cu; evidência em produção	25
4.3 Interação entre um substrato polimérico e a <i>seed layer</i>	28
5 Filmes de W-Ti	31
5.1 Introdução	31
5.2 O Tungsténio e o Titânio	32
5.2.1 O Titânio	32
5.2.2 O Tungsténio	32
5.3 O diagrama de equilíbrio do sistema W-Ti	34
5.4 A microestrutura dos filmes de W-Ti obtidos por Pulverização Catódica	35
5.4.1 Composição	35
5.4.2 Estrutura cristalina	37
5.4.3 Estado de tensão	40
5.4.4 Resistividade	43
5.4.5 Conclusão	45

6	Preparação das amostras estudadas	47
6.1	Introdução	47
6.1.1	Preparação dos substratos	47
6.2	Condições de deposição	48
7	Análise dos resultados	49
7.1	Composição	49
7.2	Morfologia	50
7.3	Estrutura Cristalina	52
7.4	Adesão	58
8	Conclusões	63
A	JEDEC	65
B	Acerca da termalização	67
	Referências	71

Lista de Figuras

1.1	Fluxograma temporal da denominação social da empresa.	1
1.2	Imagem SEM de uma Cross-Section efectuada a uma memória SDRAM da Hynix [1].	3
1.3	ICs antes e depois de serem encapsulados.	3
1.4	Unidade operacional, vulgarmente um PCB, com diversos componentes.	4
2.1	Esquema conceptual do processo de fabrico de filmes finos.	7
2.2	<i>Structure Zone Diagram</i> apresentados por Movchan e Demchishin, e Thornton. . .	13
2.3	Microestruturas características das zonas do SZD, adaptado de Smith [9].	13
2.4	Microestrutura denominada <i>Whiskers</i> , adaptado de Smith [9].	14
2.5	SZD apresentado por Anders [44].	15
3.1	Esquema da seed layer.	18
3.2	Ilustração dos diferentes tipos de microestruturas possíveis para a <i>seed layer</i>	20
4.1	Diagramas de fases do sistema binário Al-Cu	24
4.2	Imagem de topo de parte de uma unidade estudada	26
4.3	Imagem legendada da secção transversal de uma unidade junto de uma bola de solda. Essa é essencialmente constituída por estanho (cerca de 95%). Local assinalado com 1 na fig. 4.2. (15 kV - 11,7 mm - Eletrões secundários)	27
4.4	Ampliação legendada da secção transversal de uma unidade com 15 nm de Ti (15 kV - 14,1 mm - Eletrões secundários)	27
4.5	Zona do Al-pad, local assinalado por uma caixa na fig. 4.3 (15 kV - 11,9 mm - Eletrões secundários)	28
4.6	Localização e espectro XEDS, medido numa unidade com <i>seed layer</i> sem Ti, sujeita a HTS (15 kV - 11,8 mm - Eletrões secundários)	28
4.7	Imagens TEM da secção transversal de uma interface de Cu-poliimida em diferentes condições de deposição	29
5.1	Espectros de DRX (valores 2θ obtidos com radiação $\text{CuK}\alpha_1$, adaptado de Lassner e Schubert [101].	33
5.2	Diagrama de fase do sistema binário W-Ti apresentado por J. Murray em 1981. . .	34
5.3	Rendimento da pulverização catódica do Titânio e do Tungsténio em função da energia do ião de Ar^+ incidente. (Baseado e adaptado de [113]).	36
5.4	Estado de tensão final de filmes de $\text{W}_{90}\text{Ti}_{10}$, em função de diferentes parâmetros de deposição	42
7.1	Espetros de XEDS	50

7.2	Simulação da distribuição espacial dos eletrões numa amostra de tungsténio para um feixe incidente acelerado com uma tensão de 15 kV	50
7.3	Imagens SEM da secção transversal da amostra WTi1500W-900nm	51
7.4	Imagens SEM da secção transversal da amostra WTi1500W-100nm	51
7.5	Imagens SEM da secção transversal da amostra WTi1500W-900nm e da WTi2600W-700nm	52
7.6	Padrões de DRX, em toda a gama de ângulos medidos	54
7.7	Padrões de DRX, na vizinhança do pico de Si (004)	55
7.8	Padrões de DRX na vizinhança dos picos de maior intensidade das três amostras estudadas	57
7.9	Imagens macroscópicas dos filmes depositados	59
7.10	Imagens SEM de secções transversais das amostras WTi1500W-900nm e WTi1500W-100nm	60
7.11	Imagem da geometria do filme de 900 nm	60
B.1	Livre percurso médio das partículas de W e Ti pulverizadas, em função da pressão do Ar.	68
B.2	Variação da razão entre, a energia da partícula inicialmente em repouso e a partícula incidente, após a colisão em função do ângulo de incidência θ	69
B.3	Variação do <i>ratio</i> entre partículas de W pelas de Ti pulverizadas, em função da distância do alvo. Numa atmosfera de Ar a pressão de 2 Pa [118].	69

Lista de Tabelas

2.1	Exemplos de aplicações de filmes finos	6
4.1	Resistividade das fases $\text{Al}_x\text{Cu}_{1-x}$ intermetálicas à temperatura ambiente.	25
5.1	Propriedades do tungsténio e do titânio.	32
5.2	Estruturas alotrópicas do tungsténio [101].	33
5.3	Efeito da alteração de alguns parâmetros de deposição na composição final do filme.	35
5.4	Efeito da alteração de alguns parâmetros de deposição na estrutura cristalina do filme.	38
5.5	Estrutura da matriz de W em função do teor de oxigénio presente	38
6.1	Parâmetros de deposição das amostras	48
7.1	Caraterísticas dos filmes depositados (obtidas por SEM)	50
7.2	Desalinhamentos observados junto dos $69,13^\circ$	56
7.3	Fases identificadas em cada amostra, planos responsáveis pela difração e desvio percentual ao parâmetro de rede teórico.	58

Lista de Acrónimos, Siglas e Símbolos

APDB Adhesion Promoters and Diffusion Barrier. [30](#), [33](#), [36](#)

BE [Back End](#). [xxi](#), [1](#)

CCP Capacitively Coupled Plasma. [50](#)

CEMUP Centro de Materiais da Universidade do Porto. [v](#), [51](#)

CET Coeficiente de Expansão Térmica. [34](#), [42](#), [44](#), [63](#)

DEM Departamento de Engenharia Mecânica. [v](#), [49](#)

DEMM Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. [v](#)

DRX Difração de Raios X. [41](#), [54](#), [55](#)

eWLB embedded Wafer Level Ball Grid Array. [1](#), [2](#), [4](#), [21](#)

FCTUC Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. [v](#), [49](#)

FE [Front End](#). [xxi](#), [20](#), [21](#), [29](#)

FEUP Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. [v](#)

HTS [High Temperature Storage](#). [xxi](#), [26](#), [27](#)

IC Integrated Circuit. [1–4](#), [21](#), [23](#), [24](#), [26](#)

ICP Inductively Coupled Plasma. [50](#)

IFIMUP Instituto de Física dos Materiais da Universidade do Porto. [v](#)

MBE [Molecular Beam Epitaxy](#). [xxi](#), [7](#), [8](#), [12](#)

MC [Mould Compound](#). [xxi](#), [2](#)

PC Pulverização Catódica. [37](#), [40](#)

PCB Printed Circuit Board. [2–4](#)

PCM Pulverização Catódica com Auxílio de Magnetron. [8](#), [11](#), [12](#), [43](#), [46](#), [47](#), [52](#)

pd. Ponderal. [41](#), [44](#), [46–48](#), [50](#)

PI Poliimida. 30

PVD Physical Vapour Deposition. xxi, 31

RDL ReDistribution Layer. 23

RHEED Reflexion High Energy Electron Diffraction. 7

SEM Scanning Electron Microscopy. 26, 52, 53

SZD Structure Zone Diagram. 12, 13, 15, 54

TEM Transmission Electron Microscopy. xxi, 29

UHV Ultra High Vacuum. xxi, 7

ULSIC Ultra Large Scale Integrated Circuits. 23, 30

XEDS X-ray Energy Dispersive spectroscopy. xxi, 26, 27, 51

Glossário

Back End Designação utilizada na indústria de semicondutores para os processos/fábricas de encapsulamento.. [xix](#)

Front End Designação utilizada na indústria de semicondutores para os processos de fabrico, de desenho e fábricas de construção das estruturas nanométricas dos ICs.. [xix](#)

High Temperature Storage Armazenamento a alta temperatura. Teste de fiabilidade que consiste no armazenamento a uma temperatura e durante um intervalo de tempo especificados de um dispositivo electrónico sem tensão eléctrica aplicada.. [xix](#)

Molecular Beam Epitaxy Crescimento Epitaxial por Feixe Molecular. [xix](#)

Mould Compound Tecnicamente denominado por "Epoxy Mould Compound", é um material composto formado por múltiplos constituintes. Tipicamente, uma resina com esferas de sílica a qual se adiciona endurecedores, aceleradores entre outros aditivos.. [xix](#)

Physical Vapour Deposition Deposição física em fase vapor. [xx](#)

Seed layer Multicamada, no caso em concreto de Ti e Cu, que serve de semente para os processos de electrodeposição. Tem por objectivos promover a adesão entre o polímero e as traces, impedir a difusão atómica e assegurar a passagem de corrente eléctrica.. [xxi](#), [8](#), [18–20](#), [25–27](#), [45](#), [47](#)

Transmission Electron Microscopy Microscopia electrónica de efeito tunel. [xx](#)

Ultra High Vacuum Ultra Alto Vacuo, pressão inferior a 10^{-10} Torr. [xx](#)

X-ray Energy Dispersive spectroscopy Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX ou EDS), é uma técnica analítica usada para a análise elementar ou caracterização química de uma amostra. [xx](#)

Al-pad Conexões ao exterior dos ICs, Al porque a última metalização é de alumínio. [2–4](#), [23–27](#)

Die Designação utilizada na indústria de semicondutores para os ICs encapsulados ou não em função do contexto.. [20](#), [25](#), [26](#)

Trace Pista condutora de um dispositivo electrónico. No caso concreto da tecnologia eWLB é de cobre, e está embebida por um polímero dieléctrico.. [2](#), [23–27](#), [30](#)

Warpage Traduzido como empeno. [48](#)

Capítulo 1

Introdução

A Nanium, S.A. é uma empresa independente, que atua na área dos semicondutores.

A principal área de negócio é o encapsulamento de [Integrated Circuits \(ICs\)](#), e tem como propósitos proporcionar serviços de desenvolvimento, fabrico e engenharia na área dos semicondutores, nomeadamente no [Back End \(BE\)](#), ou seja, no encapsulamento dos [ICs](#), através da mais moderna tecnologia, a [embedded Wafer Level Ball Grid Array \(eWLB\)](#).

A empresa teve a sua génese há 15 anos, inicialmente designada Siemens Semicondutores; posteriormente Infineon Technologies e, mais recentemente, Quimonda Portugal (ver fluxograma [1.1](#)), pelo que possui uma vasta experiência na área dos semicondutores.



Figura 1.1: Fluxograma temporal da denominação social da empresa.

A Nanium é constituída por uma equipa altamente qualificada e competente. Possui instalações e equipamentos “*State of the Art*”, uma área de salas limpas com 20.000 m² e laboratório próprio, muito bem equipado, pronta para proporcionar serviços para lá das expectativas dos clientes. De modo a quantificar a descrição, o investimento acumulado é superior a mil milhões de dólares.

Nanium resulta da composição de “Nano”, prefixo grego que contém a ideia de pequeno, atualmente usado como prefixo do sistema Internacional de unidades (10⁻⁹); e “Ium”, com origem no latim, normalmente utilizado como sufixo dos elementos, que evoluiu e passou a utilizado para dar carácter científico a uma palavra.

A estrutura molecular apresentada no logótipo sugere uma estrutura cristalina, dir-se-ia uma estrutura molecular, aspirando fazer uma analogia ao conceito de unificação de vários recursos colaborando como um todo.

1.1 A eletrônica

A importância dos dispositivos eletrônicos nas nossas vidas é inquestionável. Torna-se mesmo desnecessário a apresentação de justificações acerca da relevância econômica desta área, e do seu contributo na evolução da humanidade.

Na atualidade, os sistemas eletrônicos são capazes de processar uma grande variedade de funções complexas e distintas. Este progresso provocou um aumento da complexidade da estrutura interna destes sistemas, que consiste na interligação de componentes altamente especializados, capazes de armazenar e processar dados, detetar, emitir e de atuar. Essa estrutura é geralmente constituída por um conjunto de engenhos conectados elétrica e mecanicamente ao longo de vários níveis hierárquicos:

1. Unidades básicas (na escala das centenas de nm): os elementos de circuito, tais como as resistências, os díodos, os transistores, entre outros, formam os blocos de construção (ver fig. 1.2);
2. Circuitos integrados (na escala das centenas de μm): conjunto de elementos (10^6) de circuito, convenientemente interligados, de modo a realizarem uma ou mais funções para as quais foram projetados (ver fig. 1.3a);
3. Componentes: circuitos integrados ou conjunto dos mesmos, encapsulados por materiais compósitos: resina + silício, denominado por **Mould Compound (MC)**, com os contactos redistribuídos¹. O **MC** fornece suporte mecânico e protege os **ICs** da humidade, além de aumentar a área disponível para a colocação de contactos;
4. Unidade operacional (na escala dos cm): vários componentes adequadamente ligados, usualmente através de uma placa impressa, denominada em anglo-saxónico, por **Printed Circuit Board (PCB)**, de modo a obter dispositivo eletrónico que desempenhe a função para o qual foi configurado (ver fig. 1.4).

O suporte físico dos elementos de circuito que formam o **IC** é um pequeno sólido retangular de um material semicondutor, monocristalino, de alta pureza, geralmente de Silício ou Arsenieto de Gálio². Através da implantação e deposições seletivas, em locais específicos, de impurezas características em concentrações controladas, realizada por meio de complexas técnicas litográficas, modificam-se as propriedades elétricas locais do monocristal em regiões extremamente reduzidas³. O movimento dos eletrões fica condicionado pelas modificações locais implementadas na rede cristalina, alterando o comportamento da curva: intensidade de corrente vs tensão aplicada, ou seja,

¹O encapsulamento de um **IC** consiste na construção de ligações elétricas entre os contactos do **IC** de dimensões reduzidas, os **Al-pad** de aproximadamente $20\mu\text{m}$, ver fig. 1.3a, e conexões “macroscópicas”, por exemplo: a pinos como se pode observar na fig. 1.3b, que permitem a sua acoplagem elétrica a um PCB, ou a bolas de solda com dimensões de aproximadamente ($\phi = 300\mu\text{m}$). No encapsulamento também é fabricado o invólucro polimérico. No caso específico do **eWLB** a redistribuição das ligações é assegurada por **traces** de cobre, produzidas por pulverização catódica e técnicas litográficas.

²Frequentemente utilizado em aplicações óticas e telecomunicações. Permite trabalhar com frequências mais elevadas que o silício, por que a transição electrónica é direta.

³As dimensões dessas regiões estão na ordem de grandeza dos 10 nm.

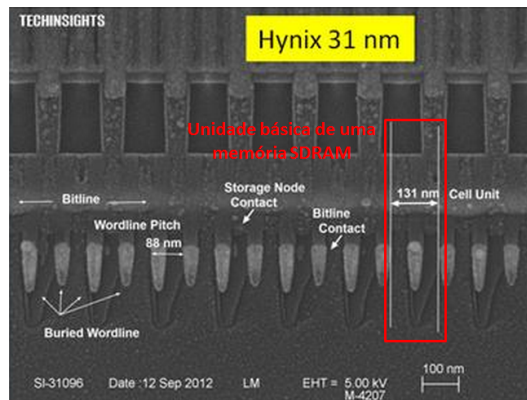
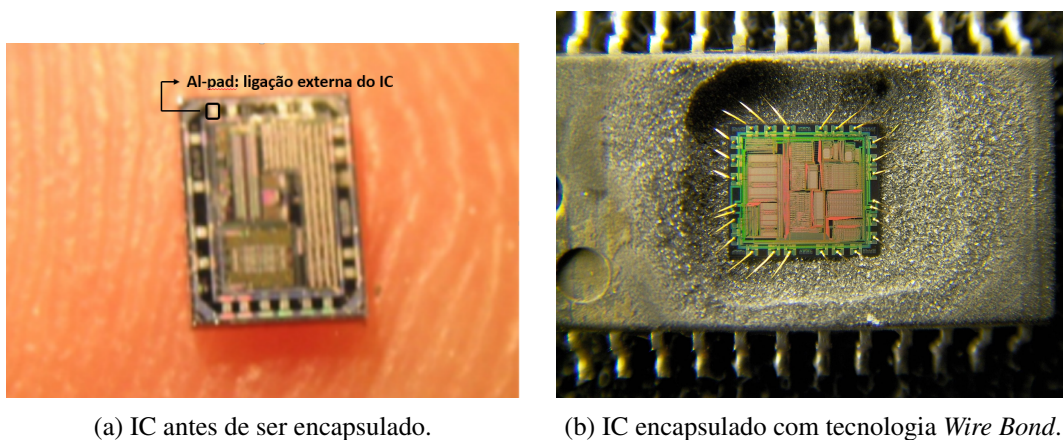


Figura 1.2: Imagem SEM de uma Cross-Section efectuada a uma memória SDRAM da Hynix [1].



(a) IC antes de ser encapsulado.

(b) IC encapsulado com tecnologia Wire Bond.

Figura 1.3: ICs antes e depois de serem encapsulados.

geram-se elementos de circuito localizados. Os dispositivos são dispostos e interligados (arquitetura do chip), de forma a executarem as funções pretendidas.

Os sinais medidos e a alimentação introduzida nos **ICs** são recolhidos e/ou introduzidos através de conexões ao exterior, recobertas por alumínio, denominadas *Al-pad*, com dimensões típicas na ordem dos 20 μm (ver fig. 1.3a).

Pode observar-se na fig 1.3b que a ligação do **IC** ao exterior, através do qual comunica e é alimentado, é assegurada por um fio de ouro soldado ao *Al-pad* do **IC** e ao pino de ligação exterior⁴. Neste caso, concreto o comportamento eletro-mecânico do conjunto soldadura-fio-pino será determinante para o desempenho do **IC** quando acoplado ao **PCB**.

Ao longo dos anos, procurou-se reduzir as dimensões de todos os componentes e dispositivos para aumentar a densidade de armazenamento, poupar matérias-primas e tempo de produção⁵, diminuir o consumo de energia, aumentar a velocidade de funcionamento e miniaturizar os dispositivos macroscópicos.

Porém, hoje, dada a complexidade das funções realizadas pelos dispositivos eletrónicos, o desempenho do componente não é mais limitado exclusivamente pelas capacidades individuais dos **ICs**

⁴Daí o nome *Wire Bonding*.

⁵Quanto mais pequenos forem os **ICs**, mais unidades podem ser distribuídas numa wafer de silício.

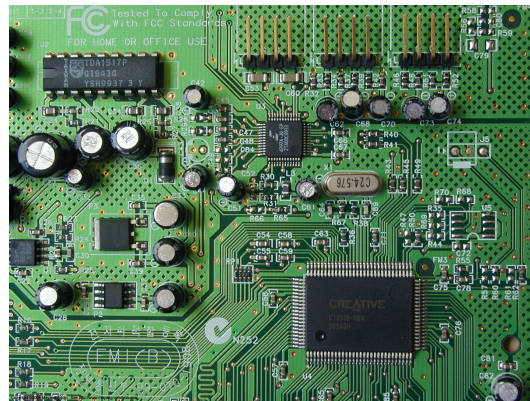


Figura 1.4: Unidade operacional, vulgarmente um PCB, com diversos componentes.

que o compõem, mas também pelos caminhos de comunicação entre eles, ou seja pelas conexões, devido entre outros fatores aos efeitos parasitas aí presentes. Deste modo a redução do tamanho dos ICs, por si só, não responde às exigências do mercado, por que o que se melhora nos ICs pode não ter significado prático se a tecnologia de encapsulamento não evoluir.

O encapsulamento dos ICs tem as seguintes funções:

- permitir o contacto elétrico entre os dispositivos dos ICs e o circuito PCB, que assegura a interligação entre os vários ICs, coordenando-os de forma a realizar a operação para a qual o conjunto foi conceptualizado. A ligação directa dos ICs, tal como é produzido com a placa controladora, é inexequível;
- dissipar o excesso de calor. Em operação, os ICs geram quantidades significativas de calor, que devem ser dissipadas para o exterior;
- proteger as conexões elétricas internas do chip e da interface, em relação ao exterior, da sua degradação química, nomeadamente por contaminação ou contacto com humidade;
- promover suporte físico, de forma a que o IC possa ser manuseado, protegendo-o mecanicamente.

Este trabalho incide sobre o início do percurso que o sinal percorre, do *Al-pad* do IC ao contacto que o liga ao exterior, numa tecnologia distinta da *Wire Bond*, a *eWLB* [2, 3, 4, 5, 6, 7], que foi previamente descrita ao pormenor no seminário que antecede este trabalho .

Capítulo 2

Filmes finos

2.1 Introdução

Os filmes finos⁶ desempenham um papel fundamental na ciência e na tecnologia modernas.

Nas últimas décadas, a tecnologia de deposição de filmes finos expandiu-se por todas as principais indústrias de fabricação de dispositivos simples ou avançados [8, 9] (ver tabela 2.1). Além da dos semicondutores [10, 11], a otoelectrónica [12, 13], a ótica [14, 15], a aeroespacial [16, 17], a automóvel [18, 17, 9] e a indústria de máquinas ferramentas [18, 19, 9] progrediram com os avanços alcançados com a tecnologia de deposição de filmes finos. Em síntese os filmes finos permitem otimizar as propriedades convencionais e criar estruturas que não existem na natureza, abrindo um vasto campo de estruturas artificiais na ciência dos materiais, com novas propriedades, designadamente as multicamadas.

Existe uma grande variedade de tecnologias ditas “convencionais” de deposição de filmes, como a aplicação de tintas e vernizes⁷, a anodização, a fosfatação, a galvanização, a lacagem, a electroforese, a eletrodeposição e outras, são empregues com objetivos tão diversos como a redução da corrosão ou fins estéticos [20, 21, 22, 23, 24, 25].

A preparação “convencional” de materiais tem como base teórica fundamental a termodinâmica do quase equilíbrio, os diagramas de fase, as entalpias de reação e potenciais eletroquímicos. A alteração das propriedades dos materiais assenta sempre na reorganização dos seus constituintes, ou seja, na transformação da sua microestrutura.

Com arrefecimentos muito lentos e procedimentos especiais complementares é possível manter as condições de quase equilíbrio termodinâmico em todo o material em solidificação, obtendo cristais de grandes dimensões.

⁶Um filme pode ser considerado fino num tipo de indústria e *bulk* noutra; a espessura não parece ser o melhor critério a utilizar, apesar de fino ser um adjetivo que caracteriza uma espessura. Neste texto não se discute esse conceito, adota-se uma atitude pragmática; considera-se fino um filme que tenha uma espessura inferior a 1 μm . Conceptualmente confunde-se fino com bidimensional. Um filme deve ser considerado bidimensional quando os efeitos de superfície são mensuráveis, por ex. alteram o comportamento mecânico, químico ou físico do filme, por que o alcance das interações é maior que a espessura do filme. Assim, a diminuta espessura do filme é responsável pela alteração do comportamento copolativo dos grãos, átomos, eletrões que o constituem. Conceptualmente o autor definiria a espessura máxima que um filme bidimensional pode possuir, como o valor da espessura em que a derivada da propriedade em estudo é descontínua.

⁷Considerados filmes finos, tendo em consideração as suas propriedades tixotrópicas

Categoria do filme	Aplicações típicas
Óptico	Revestimentos refletivos e antirefletivos Filtros, decoração, CD, guias de onda
Elétrico	Isoladores, condutores Dispositivos semicondutores e piezoelectrónicos
Magnético	Memórias
Químicos	Barreiras de difusão, protecção a corrosão Sensor de gases ou líquidos,
Mecânicos	Tribologia (resistência ao desgaste), dureza Dispositivos Micromecânicos
Térmicos	Barreiras térmicas

Tabela 2.1: Exemplos de aplicações de filmes finos

No outro extremo temos os arrefecimentos muito rápidos, com taxas proporcionadas pelas últimas técnicas disponíveis no mercado. Mesmo essas podem ser insuficientes à escala microscópica para contrariar os processos que rapidamente se estabelecem, como as condições de equilíbrio termodinâmico local. Decorre daí uma limitação fundamental no desenvolvimento de novos materiais com a utilização dessas técnicas. Os materiais produzidos são sempre constituídos por cristais formados em condições de equilíbrio termodinâmico local. Nestas condições, dois elementos, A e B, termodinamicamente imiscíveis, nunca podem ficar misturados num mesmo cristal, a menos do limite de solubilidade. De outro modo, a termodinâmica do equilíbrio impõe-se ao nível microscópico, restringindo as combinações de diferentes elementos à escala atômica, logo ao fabrico de materiais que resultam dessas configurações.

Muitas das propriedades físicas dos materiais, eletrónicas, óticas ou magnéticas, resultam das propriedades atômicas e das interações entre átomos vizinhos, concretamente no tipo de átomos, no número, na sua distribuição espacial e distância. É a este nível que os métodos de deposição “convencionais” não entram, uma vez que a temperatura máxima atingida nesses processos limita a gama de microestrutura que é possível obter.

Assinala-se que a 2.000 °C os átomos possuem uma energia média de 0,2 eV. Já nos processos ditos “não convencionais” de deposição de filmes finos, os átomos podem atingir energias da ordem dos 10.000 eV, pelo que é de esperar que em processos de não equilíbrio tais como, a implantação iónica, ocorram fenómenos de difusão superficial elevadíssima, pulverização da superfície e formação de fases metaestáveis.

Nesses processos, o filme é produzido numa câmara de vácuo, de modo a diminuir a presença de gases em redor do substrato, a reduzir a incorporação de impurezas no filme e a dispersão das partículas a depositar. São exemplos destas técnicas a evaporação, a ablação laser, o crescimento por epitaxia de feixe molecular, a deposição química organo-metálica em fase gasosa e a pulverização catódica.

Um bom entendimento da fenomenologia e dos mecanismos subjacentes é necessário para projectar o desenvolvimento de novas estruturas de forma rápida e eficiente, em contraste com os avanços através da exploração empírica, que são mais lentos e mais dispendiosos [26].

2.2 Descrição geral do processo de deposição

Um processo de fabricação de filmes pode ser conceptualmente dividido em três etapas, conforme ilustrado na fig. 2.1.

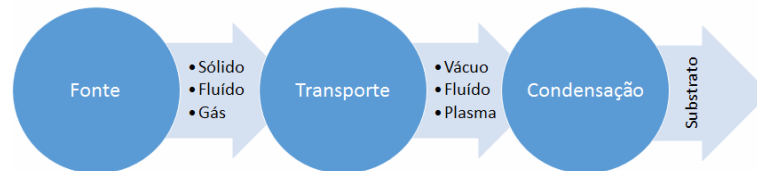


Figura 2.1: Esquema conceptual do processo de fabrico de filmes finos.

1ª etapa: O material a depositar é disponibilizado por uma fonte, que o entrega ao sistema no estado sólido, líquido ou gasoso, ou sob a forma de um vapor. No caso particular da fonte ser sólida, é necessário vaporizá-la, de modo a que se consiga transportar o material até ao substrato. Há duas formas básicas de o fazer: por transferência de calor, ou por troca de quantidade de movimento. A transmissão de calor ao material é assegurada por um aquecimento generalizado, por irradiação de fotões, técnica conhecida por ablação laser, ou pela incidência de um feixe de eletrões. A quantidade de movimento é disponibilizada por iões positivos, técnica conhecida por pulverização catódica.

2ª etapa: O transporte do material até ao substrato pode realizar-se em três meios distintos: em vácuo, que é o ideal, pois assim evitam-se contaminações, e favorece a formação de filmes densos; num fluido, que tem a vantagem de poder ser reativo, e assim gerar filmes com uma estequiometria e/ou composição distinta do alvo; num plasma, que em termos de transporte do material é quimicamente inerte, mas impossibilita o alcance de pressões inferiores a 0,1 mTorr.

3ª etapa: A condensação do material sobre o substrato, e formação do filme.

A produção do filme pode ser complementada por outros dois processos:

1. Tratamento do filme, como por ex. um recozimento;
2. Caracterização.

De modo a aclarar o que foi descrito, descreve-se sinteticamente uma técnica de produção de filmes finos cristalinos e nanoestruturados, a epitaxia de feixe molecular, em anglo-saxónico [Molecular Beam Epitaxy \(MBE\)](#). Foi escolhida por ser uma técnica de excelência e pouco divulgada.

A deposição ocorre numa câmara em [Ultra High Vacuum \(UHV\)](#), munida de diversa instrumentação auxiliar de precisão, nomeadamente [Reflexion High Energy Electron Diffraction \(RHEED\)](#), espectroscopia de eletrões Auger, elipsometria, entre outras. A deposição é feita utilizando diversos *feixes moleculares* colimados de cada elemento a depositar, com fluxos de átomos finamente

controlados. Cada feixe é obtido numa célula especial (*effusion cell*), essencialmente constituída por um pequeno cadinho, contendo o material a depositar, com um sistema de aquecimento e regulação de temperatura controlada por computador. Um sistema de obturadores, controlado por um sistema automático, permite ou impede a incidência de um determinado feixe no substrato, a deposição ocorre camada a camada atómica, com a medida simultânea da composição do feixe molecular, do fluxo e sua estabilidade, da qualidade estrutural do filme depositado e da quantidade do material depositado. A vantagem decisiva da técnica MBE sobre as outras técnicas de deposição é que permite assegurar um crescimento cristalino perfeito e interfaces abruptas entre camadas diferentes de materiais, à velocidade de deposição de cerca de $0,3 \text{ nms}^{-1}$. A suas principais desvantagens consistem na necessidade de equipamentos complexos com custos extremamente elevados e no demorado tempo de deposição [27, 28, 9].

2.3 A Pulverização Catódica

Nesta breve descrição dos filmes finos dá-se ênfase a um dos processos de deposição, a **Pulverização Catódica com Auxílio de Magnetron (PCM)**, designado por *magnetron sputtering* em anglosaxónico, porque é o utilizado na Nanium para a deposição da *Seed layer*.

2.3.1 A produção das espécies a produzir

Neste processo em concreto, a fonte do material que vai formar o filme é um bloco sólido, designado alvo. Este deve ser de elevada pureza, a fim de evitar quaisquer contaminações do filme. Deve ter-se em atenção que a estequiometria do filme poderá ser diferente da do alvo.

A produção das espécies a depositar, geralmente átomos singulares, resulta do arranque do alvo conseguido pelo impacto dos iões de um gás raro envolvente⁸. Os iões, ao colidirem com o alvo, interagem dando origem a uma série de eventos, tais como a emissão de fotões, de eletrões secundários, de iões retrodifundidos, reflexão do ião incidente, colisão em cascata dos átomos da rede e ejeção de átomos singulares [29]. É este último fenómeno que é designado por pulverização, que em linguagem comum significa “reduzir a pó”.

Em termos elétricos, o sistema de deposição pode ser considerado composto por:

1. um plasma que é macroscopicamente neutro a um potencial superior a zero. É a fonte de eletrões e de iões positivos;
2. uma câmara, ligada à terra;
3. um alvo, a um potencial inferior a zero, razão pela qual a pulverização é dita catódica;
4. uma fonte de energia.

Em processamento, existe um campo elétrico entre o plasma e as paredes que o confinam, denominado bainha do plasma. Por razões eletrogeométricas, o campo é muito mais intenso entre o

⁸Que se denomina, neste texto, por gás de trabalho, usualmente Ar ou Xe.

plasma e o alvo do que entre o plasma e a câmara. Os iões do gás de trabalho que se difundem para fora do plasma, para essa zona, são então fortemente acelerados antes de colidirem com o alvo.

Dependendo da técnica utilizada, da geometria da câmara e dos parâmetros de deposição, a energia média adquirida pelos iões situa-se entre as unidades e as centenas de eV [26].

2.3.2 O transporte das espécies pulverizadas

As espécies pulverizadas têm que atravessar o plasma, essencialmente constituído por partículas neutras, antes de alcançarem o substrato, pelo que a teoria cinética dos gases é passível de ser aplicada [30]. A partir dela é possível estabelecer uma série de relações que nos permitem interpretar as interações entre as partículas pulverizadas e o plasma.

Um conceito empregue é o de livre percurso médio: a distância percorrida por uma partícula entre duas colisões (λ_{pm}), num gás à pressão p_g , expressa analiticamente pela relação:

$$\lambda_{pm} = \left[3 \times 10^5 k_B T \frac{4}{(\sigma_a + \sigma_g)^2} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{m_a}{m_g}}} \right] \frac{1}{p_g} \quad (2.1)$$

sendo σ_a e σ_g respetivamente o diâmetro atómico dos átomos pulverizadas e do gás em cm; m_a e m_g as respetivas massas atómicas em g/mol; p_g a pressão do gás envolvente em Pa, k_B a constante de Boltzman e T a temperatura em °K, pelo que λ_{pm} será expresso em cm. A relação 2.1 foi deduzida a partir de vários trabalhos [30, 31, 32].

Outra noção relevante é a quantidade de energia cinética transferida entre partículas durante uma colisão elástica. Considera-se uma partícula em repouso de massa m_0 e uma partícula incidente de massa m_i . Tendo em consideração as leis da conservação da energia, e da conservação da quantidade de movimento, a razão entre a energia da partícula em repouso (E_0) e a da energia da partícula incidente (E_i), após a colisão, é dada pela expressão:

$$\frac{E_0}{E_i} = \frac{4m_i m_0}{(m_i + m_0)^2} \cos^2 \theta \quad (2.2)$$

sendo θ o ângulo entre o vetor velocidade incidente e o segmento de reta que une os centros das partículas no momento da colisão (ver fig. B.2b).

À temperatura de 300 K, uma partícula terá uma energia cinética média de 0,025 eV; enquanto uma partícula pulverizada terá de 1 até 10.000 eV, em função da técnica e potência utilizadas. O modelo de interação entre as partículas pulverizadas e o plasma⁹, apesar de simples, permite-nos entender o conceito de termalização. A termalização de partículas é o fenómeno de homogeneização da temperatura das partículas mais quentes com o gás circundante, quer dizer, a perda de energia cinética das partículas rápidas a favor das mais lentas, através de colisões¹⁰.

Existem três tipos de regime para esse transporte:

⁹Em rigor, descreve-se a interação de partículas num gás.

¹⁰Este assunto é aprofundado no apêndice B

balístico: O transporte dos átomos pulverizados é efetuado sem colisões com o do gás de trabalho. Os átomos que são depositados chegam com energia elevada ao substrato;

Intermédio: Os átomos pulverizados sofrem colisões com o gás de trabalho durante o seu trajeto, mas apenas perdem uma pequena fração da sua energia;

Colisional: O acréscimo de energia cinética que os átomos possuíam em relação ao plasma é perdido durante o seu percurso.

2.3.3 A condensação do material sobre o substrato, a formação do filme

A terceira etapa do processo de produção de filmes é muito similar para todos os processos de deposição. Pode ser subdividida em seis sub-etapas:

1ª Adsorção: parte das partículas provenientes da fonte chegam ao substrato e são adsorvidas;

2ª Difusão à superfície: as partículas difundem-se à superfície;

3ª Incorporação: as partículas adsorvidas ligam-se umas às outras, e/ou à superfície;

4ª Nucleação: a partir de um determinado tamanho crítico, os germes dão origem a núcleos estáveis sobre a superfície do substrato.

À medida que o filme cresce e se torna mais espesso iniciam-se as sub-etapas seguintes.

5ª Coalescência e desenvolvimento da estrutura: os núcleos já formados começam a coalescer. A energia disponibilizada aos adátomos, durante a sua extração ou disponibilizada *a posteriori*, definirá a microestrutura que o filme terá no fim da deposição.

6ª Difusão em volume: os átomos do filme difundem-se na estrutura do substrato e vice-versa.

Embora pertinente, por manifesta falta de espaço, não se aprofunda nesta tese as quatro primeiras sub-etapas. A quinta sub-etapa do processo é alvo de maior atenção, pois parte da discussão terá como base a microestrutura do filme depositado, é discutida na secção 2.4. A sexta sub-etapa é estudada no capítulo 3.

2.3.4 Variantes da pulverização catódica e outras técnicas

Nesta subsecção não se procura explicar de forma exaustiva cada técnica de pulverização catódica, apenas evidenciar o que as distingue. Uma descrição adequada de uma técnica de pulverização, por si só, era mais do que suficiente para elaborar uma tese.

Pulverização Catódica Díodo em corrente contínua (PCD-DC): Foi a primeira a surgir, a mais simples, limitada à utilização de alvos condutores.

Pulverização Catódica Díodo em radio-frequência (PCD-RF): Permite a utilização de alvos constituídos por materiais isoladores. Em cada ciclo, o alvo é bombardeado por iões positivos e neutralizado por electrões.

Pulverização Catódica Trípodo: Nesta técnica existe uma fonte independente de elétrons livres para sustentar o plasma, usualmente do tipo termo-iônica. Assim, o plasma pode ser gerado a pressões menores do que as utilizadas nas técnicas anteriores¹¹, e controlado de forma independente da tensão do alvo. As principais vantagens resultantes são: os alvos não aquecerem tanto como nas anteriores técnicas; a possibilidade de ter alvos com formas geométricas livres; e trabalhar a baixa pressão, o que diminui a contaminação dos filmes. No entanto, não se consegue uniformizar a densidade do plasma junto ao alvo, pelo que os filmes não são tão homogêneos quanto desejável [29].

Pulverização Catódica com Auxílio de Magnetrão (PCM): Resulta da aplicação de campos magnéticos intensos. Quanto mais homogêneos, próximos e paralelos da superfície do alvo forem estes campos maior a ionização do plasma junto do alvo. Isto porque a concentração de elétrons livres aumenta junto do alvo, visto que os elétrons secundários precessam em torno das linhas do campo magnético. Esses elétrons colidem com os átomos do gás de trabalho, ionizando-os, aumentando a concentração de iões junto da superfície do alvo. Esta é a técnica mais utilizada na indústria [33, 32], porque possui uma taxa de deposição suficientemente elevada, compatível com as necessidades das linhas de produção, nomeadamente na microeletrónica de grande escala. Além de produzir filmes de qualidade suficiente para o desempenho pretendido, os resultados são facilmente reproduzíveis.

A **PCM** pode ser **compensada** (*Balanced*) ou **não-compensada** (*Un-Balanced*) [34, 29]. Esta classificação define as linhas de campo magnético originadas pelo magnetrão, em termos de fecho ou abertura das mesmas. Com a utilização de magnetrões com linhas de campo fechadas, promove-se a ionização do gás de trabalho junto do alvo, enquanto que os de linhas abertas fomentam a incidência de alguns elétrons e iões no substrato.

A pulverização catódica pode ainda ser classificado em **não reativa** ou **reativa**. Tal classificação caracteriza a interação entre as partículas pulverizadas e a atmosfera da câmara. A PC é dita reativa se durante a deposição for introduzido um gás que reaja com as partículas pulverizadas, originando um filme composto por átomos do alvo e do gás introduzido. Esta técnica permite a deposição de compostos, tais como carbonetos, nitretos ou boretos, a taxas de deposição adequadas. A alteração da pressão do gás reativo durante a deposição possibilita gerar filmes com variações transversais de composição. Uma desvantagem desta técnica é a possível contaminação do alvo pelos gás reativo. Técnicas mais recentes, classificadas como **Pulverização Catódica Ionizada** (*Ionized Physical Vapour Deposition (IPVD)*¹²), procuram aumentar a capacidade de difusão dos adátomos durante a formação do filme. Nestas técnicas, esse aumento é garantido através do aumento do grau de ionização do vapor pulverizado, associado a uma polarização do substrato. As técnicas distinguem-se pela forma como é garantido o aumento do grau de ionização.

Pulverização Catódica Ionizada por radio-frequência (PCI-RF :) Em anglo-saxónico, *Ionized Physical Vapour Deposition by Radio-frequency (IPVD-RF)*. Perto do substrato, na zona

¹¹O leitor deve rever a lei de Paschen.

¹²Assim classificados, se a razão entre o fluxo de partículas pulverizadas ionizadas e neutras for superior a um [35].

de passagem do fluxo das partículas pulverizadas, é gerado um segundo plasma através da aplicação de um sinal de radio-frequência, que ioniza parcialmente as partículas pulverizadas provenientes do alvo que, associado à polarização do substrato, lhes confere uma elevada energia.

Pulverização Catódica Magnetron de Elevada Potência (PCM-EP): Em anglo-saxónico, *High Power Impulse Magnetron Sputtering (HIPIMS)*, é uma recente técnica de pulverização catódica. A densidade eletrónica do plasma aumenta com o aumento de potência aplicada no cátodo, no entanto esse aumento é limitado pelo aquecimento do alvo. De modo a contornar este problema, pelos anos 90, os investigadores tiveram a ideia de utilizar impulsos de forte potência, em vez de utilizar uma potência constante, técnica que tem tido muito bons resultados [36, 37].

Outra forma de aumentar a capacidade de difusão dos adátomos é direcionar, contra o substrato, um feixe externo de iões energéticos, tipicamente entre os 1 e 5 keV [38]. Denominadas por **Deposição Assistida por Feixe Iónico** (*Ion Beam Assisted Deposition*), a principal vantagem deste tipo de técnicas é poder controlar, independentemente, o fluxo de partículas pulverizadas da energia dos adátomos. As desvantagens deste processo são as baixas taxas de deposição conseguidas e a limitação em termos de área do substrato, isto porque ainda não há fontes de iões com dimensões adequadas [26]. Outra dificuldade reside no controlo da re-pulverização.

A técnica que apresenta melhores resultados, a **MBE**, não é economicamente viável nem consegue taxas de deposição necessárias na indústria da microeletrónica. A utilizada nesta indústria é, como já referido, a **PCM**, na qual se discute, neste trabalho, a influência e a forma de otimizar os parâmetros do processo, de modo a que o filme depositado desempenhe satisfatoriamente a sua função.

2.4 A Microestrutura dos filmes finos

A forma mais conveniente de relacionar a microestrutura de um filme com a técnica utilizada e os parâmetros de deposição é o diagrama de estruturas por zona, em anglo-saxónico **Structure Zone Diagram (SZD)**.

Em 1969, Movchan e Demchishin [39] elaboram um modelo de estruturas por zonas de filmes obtidos por evaporação (ver fig. 2.2a), introduzindo o conceito de temperatura reduzida T_r :

$$T_r = \frac{T_s}{T_m} \quad (2.3)$$

onde T_s é a temperatura do substrato durante a deposição, e T_m a temperatura de fusão do material depositado¹³.

Em 1974, Thornton alarga a ideia à pulverização catódica e acrescenta uma dimensão ao **SZD**, a pressão de deposição [40].

¹³Na expressão da temperatura reduzida, todas as temperaturas são expressas em Kelvin. Note que o conceito de temperatura reduzida é adimensional.

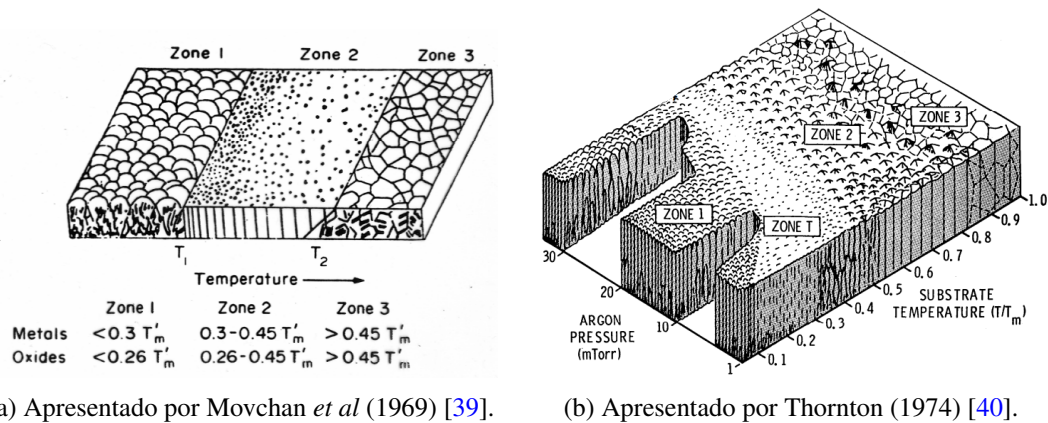


Figura 2.2: *Structure Zone Diagram* apresentados por Movchan e Demchishin, e Thornton.

Após a coalescência do filme, no início da quinta etapa, este começa definir a sua microestrutura. Os parâmetros físicos que determinam a sua microestrutura são a sua natureza, o tempo e a capacidade das partículas em se difundirem pela superfície antes de se acomodarem. A chegada das partículas é fortemente anisotrópica, usualmente perpendicular ao filme.

Como todos os outros experimentalistas, Thornton conhece a natureza do filme que vai depositar, mas não tem meios tecnológicos para medir a capacidade que os adátomos têm de difundirem, quando chegam à superfície do filme, pelo que, continua a utilizar o conceito de T_r como medida da capacidade dos adátomos se difundirem. Introduz contudo uma nova variável para a quantificar, a pressão de deposição, o que é perfeitamente aceitável, tendo em consideração o fenómeno da termalização.

No SZD de Thornton são apresentadas quatro microestruturas distintas, delimitadas pela T_r e pressão de deposição utilizada. À pressão de deposição de 10 mTorr tem-se [40, 41, 9, 29]:

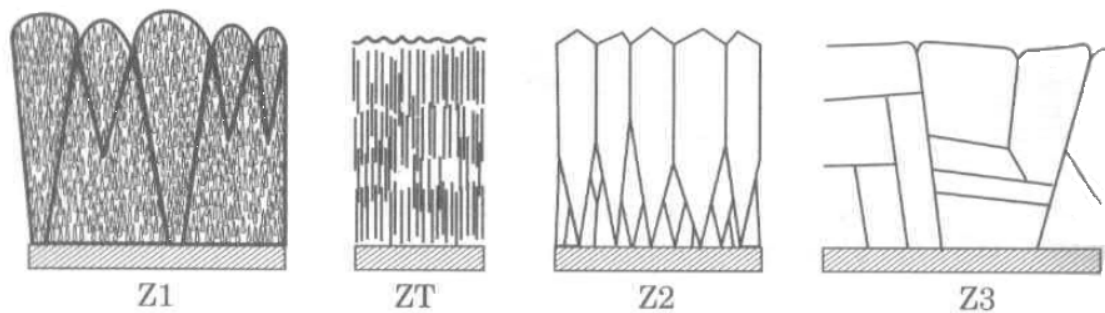


Figura 2.3: Microestruturas características das zonas do SZD, adaptado de Smith [9].

Zone 1: Ocorre a uma T_r reduzida, tipicamente inferior a 0,3, pelo que os adátomos têm uma diminuta capacidade de se difundirem. Em termos de microestrutura, consiste em colunas com tipicamente dezenas de nanómetros de diâmetro, separadas por poros com alguns nanómetros. As colunas possuem uma baixa cristalinidade¹⁴ ou podem ser amorfas. À medida que

¹⁴Há muitos defeitos estruturais.

o filme se torna mais espesso, formam-se cones e os poros tornam-se maiores. À superfície os cones têm uma forma do tipo cúpula (Ver fig.2.3).

Zone T: Esta zona, entre os 0,3 e 0,5, é mais notória nos processos de deposição acompanhados por sistemas auxiliares que fornecem energia aos adátomos à superfície do filme, tais como, por exemplo a polarização do substrato. Ocorre para T_r ligeiramente acima da da *Zone 1*. Os adátomos, apesar de se difundirem mais do que na *Zone 1*, continuam a não se poderem difundir muito. Apesar de não se distinguirem de forma evidente, em termos de processos nanométrico subjacentes, a *Zone T* difere da *Zone 1*, em termos estruturais, pela ausência de poros e cúpulas (Ver fig.2.3).

Zone 2: Ocorre quando T_r está acima dos cerca de 0,5. Os adátomos já se conseguem difundir significativamente à superfície. A sua microestrutura é formada por colunas, com tamanho característico, em função da temperatura do substrato, e com estreitas fronteiras entre colunas. As colunas são significativamente mais cristalinas do que na *zone 1* e são facetadas à superfície (Ver fig.2.3).

Zone 3: Usualmente surge quando T_r está acima dos 0,8. Em termos metalúrgicos, é na gama de temperaturas que permite a ocorrência de processos de recozimento e recristalização. Os adátomos têm energia suficiente para se difundirem significativamente em superfície e em volume. A microestrutura é composta por grãos densos e equiaxiais e a superfície apresenta-se menos rugosa que a das *Zones* anteriores (Ver fig.2.3).

Deve ter-se sempre em conta que:

1. Nem sempre é possível observar as quatro *zones*, para todos os materiais. Em particular de forma frequente não se consegue gerar a *zone 3* [9].
2. A transição de uma *zone* para outra não é abrupta.
3. Com o aumento da espessura do filme, a microestrutura pode alterar-se.

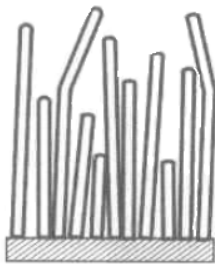


Figura 2.4: Microestrutura denominada *Whiskers*, adaptado de Smith [9].

Ocasionalmente, pode formar-se outro tipo de estruturas, por exemplo do tipo *Whiskers*, observadas nos filmes de Ti, ilustradas na fig 2.4 [42, 9]. Esta microestrutura desenvolve-se usualmente em materiais que possuem velocidades de crescimento muito distintas, segundo os vários eixos.

Nos últimos 40 anos, como descrito na secção 2.3.4, surgiram novas técnicas de deposição. Além da pressão e da potência de deposição, passaram a ser controlados outros parâmetros, tais como o grau de ionização da fase vapor pulverizada e a energia fornecida aos adátomos.

Consequentemente, o SZD proposto por Thornton teve de evoluir, até porque este não considera o efeito da polarização do substrato, apesar de Thornton já conhecer a sua influência na microestrutura dos filmes depositados [43].

Um desenvolvimento significativo dos SZD é apresentado por Anders, em 2010 [44].

Apesar da descrição da microestrutura típica de cada *Zone* permanecer inalterada. São introduzidas três alterações ao SZD proposto por Thornton:

1. Troca do parâmetro utilizado para quantificar a capacidade de difusão dos átomos no filme. Evolui da temperatura reduzida para o conceito de temperatura generalizada T^* . A T^* é a soma da T_r com a temperatura potencial T_{pot} . Este novo termo estima o efeito provocado pela chegada de iões altamente energéticos à superfície, que promove um sobreaquecimento local, que permite aos adátomos ultrapassarem importantes barreiras de potencial que têm de superar para se difundirem.
2. O eixo da pressão é substituído pelo da energia normalizada E^* . Thornton utilizava a pressão como parâmetro indireto para medir a termalização dos adátomos, porque era uma forma expedita de o fazer. E^* quantifica a energia cinética com que os adátomos e iões chegam à superfície do filme. A justificação dada por Anders para o uso da escala Log_{10} para a E^* é que, dessa forma, a escala é linear com a quantidade de movimento.
3. Utiliza o até agora não considerado eixo-z, para caracterizar qualitativamente o filme em termos de densidade.

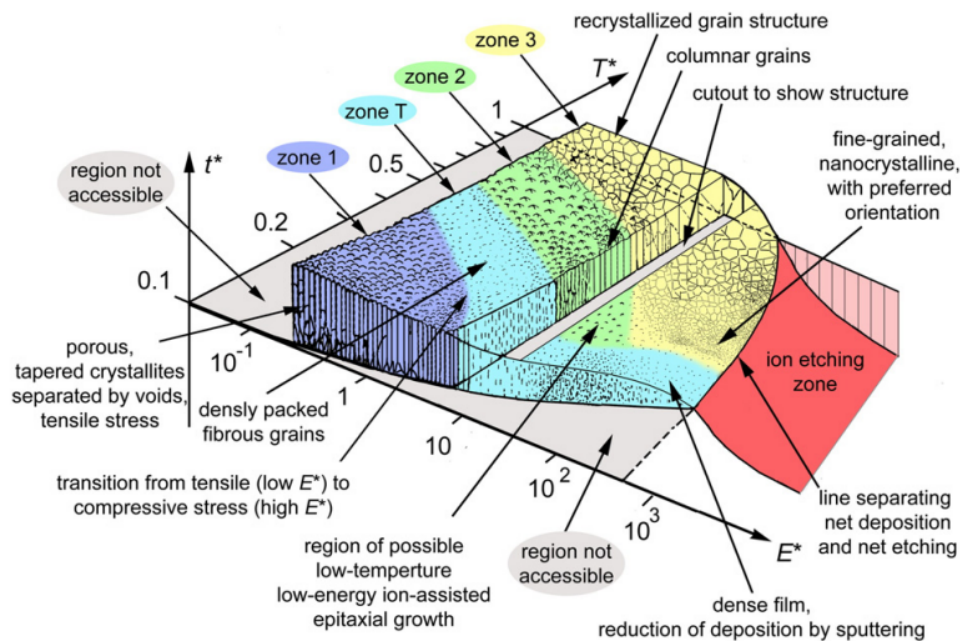


Figura 2.5: SZD apresentado por Anders [44].

Capítulo 3

Barreira de difusão

Nos gases, nos líquidos e nos sólidos, os átomos estão em constante movimento. No caso dos sólidos, caso em estudo, o movimento é bastante constrangido pelas elevadas forças de ligação atômicas. De facto, a existência de uma rede cristalina define uma posição de equilíbrio e impede o movimento completamente aleatório dos átomos, contudo existe a possibilidade estatística de cada átomo individualmente efetuar outro tipo de movimento.

Nos cristais, os átomos apenas estão quasi-estáticos no zero absoluto ($-273\text{ }^{\circ}\text{C}$). Acima dessa temperatura, os átomos começam a vibrar e, à medida que temperatura sobe, as vibrações térmicas (fonões) aumentam, fazendo com que os átomos tenham uma maior probabilidade de se dispersarem aleatoriamente em torno da sua posição de equilíbrio.

Neste contexto, entende-se por movimento atômico não a vibração de um átomo em torno da sua posição de equilíbrio, mas a alteração da sua posição de equilíbrio.

O movimento dos átomos em termos microscópicos é governado pela existência dos seguintes fatores:

- Disponibilidade de agitação térmica;
- Gradientes de concentração¹⁵;
- Campos eletromagnéticos¹⁶;
- Tensões mecânicas na rede;
- Gradientes térmicos;
- Energias livres de reação.

Átomos distintos misturados, ou postos em contacto, tendem a distribuir-se de modo a alcançar a configuração que minimiza a energia livre do sistema, ou seja, o estado de equilíbrio. Este processo, conhecido por difusão, traduz-se macroscopicamente pela transferência de massa de um ponto para

¹⁵Neste caso não se procura caracterizar o movimento de um átomo individual, mas a distribuição do conjunto.

¹⁶As cargas ou momentos magnéticos dos átomos interagem com campos electromagnéticos. Os iões são facilmente deslocados na presença de campos elétricos. A formação de dentrites de cobre observadas entre pistas de cobre num circuito eletrónico é um exemplo típico.

ou outro, podendo originar novos compostos ou novas estruturas. De forma mais simples, podemos definir a difusão como sendo o mecanismo pelo qual a matéria é transportada através da matéria. O processo termodinâmico de difusão é irreversível, está associado a um aumento de entropia do sistema, que tende a minimizar o potencial termodinâmico de Landau.

Pode-se, porém, impedir essa migração, através da introdução de uma barreira de um novo elemento, no caso em estudo sob a forma de filme fino, que torna o tempo necessário para o sistema, como um todo, chegar a um estado de equilíbrio muitíssimo maior que o tempo de funcionamento/utilização do dispositivo. Pretende-se determinar as características que maximizam o desempenho das barreiras de difusão utilizadas na indústria da microeletrônica, nomeadamente a microestrutura, pelo que se procura perceber os mecanismos fundamentais que fomentam a mobilidade atômica e a difusão.

3.1 A difusão na *seed layer*

A *Seed layer*, além de garantir a sua função como barreira de difusão deve:

- Ser estável termicamente;
- Promover a aderência entre as superfícies adjacentes;
- Possuir uma baixa resistência elétrica;
- Ser possível o seu fabrico de modo compatível com os outros processos utilizados na produção do *package*.

No caso concreto em estudo, pretende-se impedir a difusão de átomos de cobre no *pad* de alumínio e os de Al do *pad* no cobre (ver fig. 3.1), pelo que, se deposita uma camada de $W_{90}Ti_{10}$ entre as duas estruturas.

A difusão através da *Seed layer* ocorre essencialmente através de 3 mecanismos [45, 46]:

1. Difusão através de defeitos intragranulares da *Seed layer*, tais como lacunas ou deslocações;
2. Difusão através das fronteiras de grão;
3. Degradação da barreira: esta altera-se quimicamente porque reage com o meio envolvente.

A utilização de materiais com elevado ponto de fusão é importante porque se observou experimentalmente [47] que a difusão é inversamente proporcional à temperatura

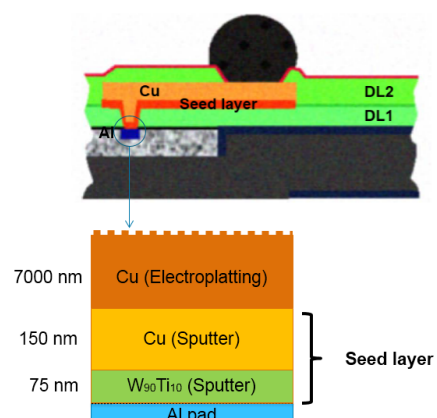


Figura 3.1: Esquema da seed layer.

de fusão do material, sendo o comportamento modelizado pela relação empírica seguinte:

$$D \sim \frac{A}{T_f} \quad (3.1)$$

onde T_f é a temperatura de fusão do material e A uma constante de proporcionalidade que depende de vários factores tais como a natureza do material ou da sua microestrutura.

Sendo A função da microestrutura, é expectável que varie com o processo de produção do material. É expectável ainda que A varie em função da razão entre os percursos acessíveis aos átomos, por ordem crescente:

1. Difusão por troca de átomo/lacuna, difusão intragranular;
2. Difusão através das deslocações;
3. Difusão através de fronteiras de grão de baixos ângulos;
4. Difusão através de fronteiras de grão de altos ângulos;
5. Difusão através de defeitos macroscópicos, por ex. poros.

Apesar de existir uma variação significativa nos valores estimados de A , a relação empírica 3.1 proporciona uma estimativa razoável da taxa de difusão de diversos materiais.

3.2 Tipos de barreiras de Difusão

A discussão anterior patenteia a estreita relação entre o desempenho da *Seed layer* e a sua microestrutura.

As microestruturas de filmes finos podem ser classificadas em termos da sua microestrutura, conforme a figura 3.2, adaptada de Kaloyeros e Eisenbraun [47], ou seja:

- Monocristalina (fig. 3.2a);
- Policristalina;
 - Policristalinas (fig. 3.2b);
 - Policristalina colunar (fig. 3.2c);
 - Nanocristalina (tamanho de grão abaixo de 5 nm, fig. 3.2d);
- Amorfa (fig. 3.2e).

As barreiras monocristalinas são, em termos conceptuais, as mais eficientes, no entanto não são exequíveis por diversas razões: problemas de desajuste dos parâmetros de rede com as superfícies adjacentes, exequibilidade em termos processuais e, sobretudo, razões económicas.

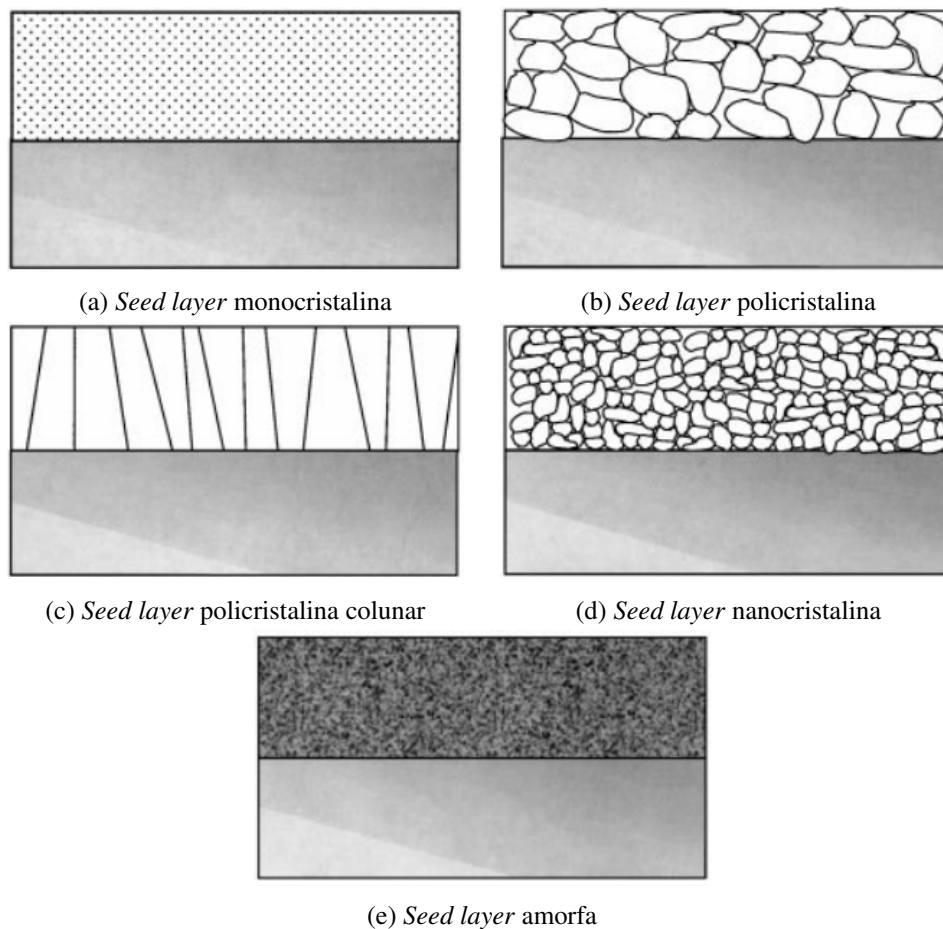


Figura 3.2: Ilustração dos diferentes tipos de microestruturas possíveis para a *seed layer*

As barreiras amorfas são utilizadas na construção das barreiras de difusão no **Front End (FE)**, no fabrico dos *dies* [48, 49]. Contudo, não são empregues no encapsulamento dos *dies*, não só por motivos económicos, mas porque possuem uma resistência elétrica maior do que as policristalinas. Note-se que as barreiras amorfas estão num estado de não equilíbrio, pelo que recristalizam a temperaturas mais baixas do que as cristalinas, o que reverte numa desvantagem.

Em termos conceptuais, as barreiras policristalinas são menos eficazes, especialmente se tiverem uma estrutura colunar com um tamanho de grão da ordem da espessura da barreira porque providenciam percursos com baixas energias de ativação para a difusão. Nas barreiras finas (abaixo de $\simeq 200$ nm), a percentagem de volume ocupado por fronteira de grão é significativa, o que agrava este efeito. Todavia, são as que são efectivamente usadas. A barreira descrita nesta tese, insere-se nessa categoria.

É expectável que se utilize estes conhecimentos acerca da seleção dos materiais a utilizar na *Seed layer*, nomeadamente que se procure utilizar materiais com elevados pontos de fusão.

Um outro tipo de classificação das barreiras de difusão, utilizado na microeletrónica, baseia-se na distinção do mecanismo empregue [50, 51, 52]:

- Barreira passiva (*passive barrier*): constituída por um material inerte sem defeitos estruturais e imiscível;
- Barreira dopada (*stuffed barrier*): uma barreira passiva, na qual os defeitos estruturais, tais como fronteiras de grão, são “dopados” com átomos de outra substância, como por ex. oxigénio, de modo a minimizar a difusão causada por esses defeitos;
- Barreira sacrificial ou barreira por formação de composto (*Sacrificial or compound forming barrier*): constituída por um material que reage lentamente com as camadas a proteger. Durante a reação química, a difusão entre as camadas é evitada, a barreira falha quando todo o material da mesma é consumido.

Os processos atuais de encapsulamento aproximam-se cada vez mais dos processos de FE, em particular o eWLB no qual se constrói a estrutura pretendida, camada a camada, através da deposição sucessiva de metais e dielétricos, tal como no FE. Os raciocínios aplicados na indústria de produção de ICs, há alguns anos, estão a ser replicados na indústria de encapsulamento. Todo o processo de construção de melhores barreiras difusivas tem de ser analisado sob perspetivas económicas:

1. a utilização de novos materiais implica um grande investimento em R&D;
2. a introdução de novos materiais e/ou processos diferentes implica:
 - (a) uma perda de rendimento da linha de produção;
 - (b) o surgimento de novos mecanismos de falhas com impacto na fiabilidade;
 - (c) têm de ser compatíveis com todos os outros processos.

Capítulo 4

Posição do problema

4.1 Introdução

À medida que os dispositivos electrónicos se vão miniaturizando, e os [Ultra Large Scale Integrated Circuits \(ULSIC\)](#) penetram nos domínios das dezenas de nanómetros, os atrasos RC ¹⁷ do sinal nas conexões começam a ser maiores do que o tempo de resposta dos transístores que constituem os [ICs](#) [53, 54, 55, 56], limitando a sua frequência de funcionamento. Uma constante melhoria das propriedades referidas, R e C , é necessária: se por um lado diminuir as dimensões dos [ICs](#), diminuindo-se os elementos de circuito (transístores) e as dimensões das suas conexões dentro do [IC](#), é uma forma de minimizar o consumo de energia e aumentar a rapidez de execução da sua função, por outro a redução da largura das conexões e do seu espaçamento implica um aumento da sua resistência e um aumento da capacitância. Isto demonstra porque existe uma constante pesquisa por novos materiais e processos, com o objetivo de reduzir o produto RC das conexões (*trace*), diminuindo cada um dos seus fatores individuais. Eis alguns exemplos:

- R : utilizando cobre em vez de alumínio na construção das conexões, visto possuir uma resistividade elétrica menor e, simultaneamente, uma elevada resistência a eletromigração [57, 58, 59, 60].
- C : utilizando materiais poliméricos em vez de SiO_2 por terem uma menor constante dielétrica [61, 62, 63, 64].

Dada a grande analogia entre os processos e tecnologia utilizada durante a metalização dos [ULSIC](#), e os empregues na elaboração da [ReDistribution Layer \(RDL\)](#) no encapsulamento, alguns desafios são comuns, em particular a utilização de cobre nas *traces*. A utilização de cobre levanta vários desafios:

- Impedir que o cobre chegue ao *Al-pad* ou vice-versa;
- Impossibilitar que se difunda pelo dielétrico da [RDL](#)¹⁸, porque origina mecanismos de falhas, designadamente:

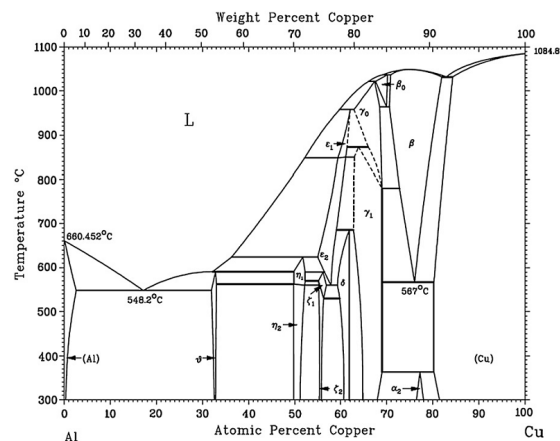
¹⁷O produto RC é usualmente denominado por C^{te} de tempo, onde R é a resistência e C a capacitância

¹⁸O problema da difusão no dielétrico será considerado posteriormente

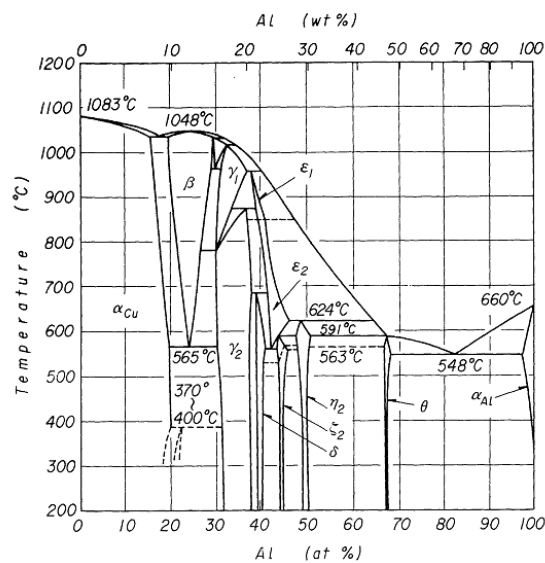
1. Poderão formar estruturas que aumentam a corrente de fuga entre as *traces*, por ex. dendrites, o que prejudica o desempenho do encapsulamento;
2. Se os átomos de cobre alcançam a superfície do IC podem difundir-se facilmente no Si e propagarem-se até à sua estrutura funcional, agindo como dopantes. A 200°C o Cu e o Si reagem, dando origem a compostos, pondo em causa o bom funcionamento do IC.

4.2 A seed-layer vs as traces de cobre e os Al-pad

Os intermetálicos que se formam entre o Al e o Cu foram estudados por vários autores [65, 66, 67, 68, 69, 70, 71]. Na figura 4.1 apresenta-se dois diagramas de fase do sistema Al-Cu, o de Funamizu e Watanabe [71] e o de Massalski *et al.* [72]. Os diagramas são muito semelhantes, menos na notação utilizada na designação das fases existentes.



(a) Apresentado pela ASM [72]



(b) Proposto por Funamizu e Watanabe [71]

Figura 4.1: Diagramas de fases do sistema binário Al-Cu

Na tabela 4.1 são indicados os valores de resistividades dos intermetálicos, determinados por Haidara *et al.* [66] e Pfeifer *et al.* [65]. Como se pode verificar, os valores obtidos são bastantes diferentes, embora tenham a mesma tendência geral; as fases δ e γ_2 são as que apresentam maior resistividade. Comportamento similar é descrito por Macchioni *et al.* [73]. Os valores variam com os parâmetros de preparação da amostra, com a espessura do filme, além de outros fatores [65], mas em todos os artigos a resistividade dos intermetálicos determinada é superior à dos metais puros $2,7 \mu\Omega \text{ cm}$ para o Al e $1,7 \mu\Omega \text{ cm}$ para o Cu. Os intermetálicos podem ser uma ordem de grandeza mais resistivos. Pfeifer *et al.* [65] também caracterizam os intermetálicos em termos das suas propriedades mecânicas, concluindo que estes são frágeis, o que levanta problemas de fiabilidade, nomeadamente no *Drop Test*, *TC* e *TCoB*¹⁹. Em suma, procura-se impedir a formação desses intermetálicos porque degradam a resistência de contacto e fragilizam a junção entre a *trace* e o *Al-pad*.

Notação Funamizu e Watanabe [71]	Fase	$\rho / (\mu\Omega \text{ cm at } 25^\circ \text{ C})$ Haidara <i>et al.</i> [66]	$\rho / (\mu\Omega \text{ cm at } 25^\circ \text{ C})$ Pfeifer <i>et al.</i> [65]
θ	Al_2Cu	17	11
η_2	AlCu	17	13
ζ_2	Al_3Cu_4		11
δ	Al_2Cu_3	52	13 e 25
γ_2	Al_4Cu_9	57	17 e 40

Tabela 4.1: Resistividade das fases $\text{Al}_x\text{Cu}_{1-x}$ intermetálicas à temperatura ambiente.

4.2.1 Difusão entre as camadas de Al e Cu; evidência em produção

Num processo produtivo da Nanium S.A., designado por “*Sputter*”, é depositada através da técnica de *sputtering* uma camada de Ti entre o *Al-pad* e as *traces* de Cu. Esta, além de promover a adesão do cobre, tem como função impedir a difusão de átomos entre as camadas subjacentes. Por vezes ocorre um curto-circuito entre a blindagem da câmara de deposição²⁰ e o alvo de Ti, ocorrência que origina unidades com *Seed layer* não conformes, conduzindo a uma das duas seguintes situações:

1. Unidades com a *Seed layer* sem a camada de Ti;
2. Unidades com espessura reduzida de Ti, 15 nm.

A camada de Cu está segundo as especificações. A camada de Ti separa o Cu das *traces* do Al dos *Al-pad* do *die*. De forma a evidenciar a necessidade da barreira de difusão efectuou-se um estudo comparativo entre os dois tipos de unidades descritas.

Unidades de cada um dos tipos de situações descritas foram submetidas a um ciclo térmico, teste de fiabilidade designado por *High Temperature Storage (HTS)*, que neste caso concreto de 200 horas a 175°C , sem aplicação de qualquer tensão elétrica ou mecânica. Foram comparadas unidades

¹⁹Ver apêndice ...

²⁰A blindagem protege as paredes da câmara de contaminações. Ela é amovível e facilmente substituída; operação frequentemente realizado como forma de manutenção preventiva.

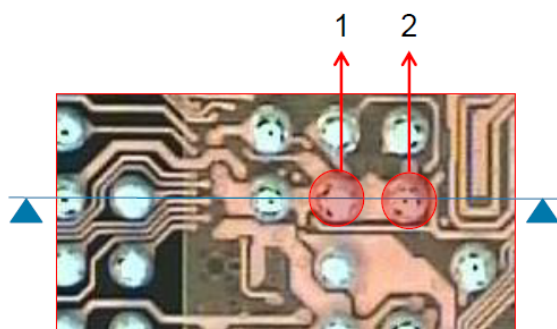


Figura 4.2: Imagem de topo de parte de uma unidade estudada

de cada um dos tipos de situação entre si, as não sujeitas com as submetidas a HTS. Aferiu-se da evolução da microestrutura das unidades junto da *Seed layer* após HTS. As unidades foram cortadas transversalmente, dita secção transversal, pela linha azul que se indica na figura 4.2, de modo a observar-se a zona de interesse assinaladas como 1 e 2.

As secções transversais foram preparadas do seguinte modo:

1. Colocação das amostras numa resina de montagem;
2. Desbaste mecânico com lixas, sucessivamente com 180, 320, 800 e 2.000 “mesh”, até a zona que se pretende observar,
3. Polimentos com panos embebidos com suspensão de diamante (3, 1 e 0,5m μm);
4. Polimento por *Ion Milling*;
5. Revestimento da amostra com uma camada de Pt.

Foram efetuados estudos com o auxílio de microscopia electrónica de varrimento e por espectroscopia de raios X por dispersão em energia, respetivamente *Scanning Electron Microscopy (SEM)* e *X-ray Energy Dispersive spectroscopy (XEDS)* na nomenclatura anglo-saxónica.

A secção transversal da zona assinalada com 1 na figura 4.2, é apresentada na figura 4.3. Nessa imagem assinala-se o *Al-pad* do *die*, com cerca de 1.200 nm, e identificam-se vários elementos da unidade, antes de se mostrar ampliações maiores. Realça-se o facto, de a espessura da camada ativa de um IC ser da ordem dos 5 μm (ver 4.3), muito inferior a sua espessura total ($\simeq 500 \mu\text{m}$).

Na figura 4.4 mostra-se a zona de união entre o *Al-pad* e a *trace* de Cu, separados pela *Seed layer*, com uma espessura de Ti de 15 nm²¹: em a) antes do packages ser submetido a HTS, e em b) após HTS. Não se observa nenhuma alteração estrutural do *Al-pad* ou da Cu *trace* junto da *Seed layer*. Um efeito do HTS facilmente perceptível é a formação de intermetálicos entre o *trace* e a bola de solda, assinalados na figura b) como IMC Cu/Sn.

Na figura 4.5 mostra-se a zona de de união entre o *Al-pad* e *trace* separados pela *Seed layer* sem Ti: a) antes da unidade ser submetida a HTS, em b) após HTS. Na imagem b) observa-se uma

²¹A espessura do titânio foi estimada, a partir do tempo e da taxa de deposição.

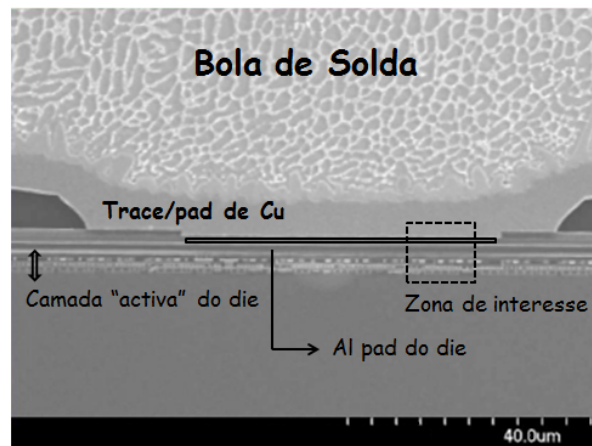
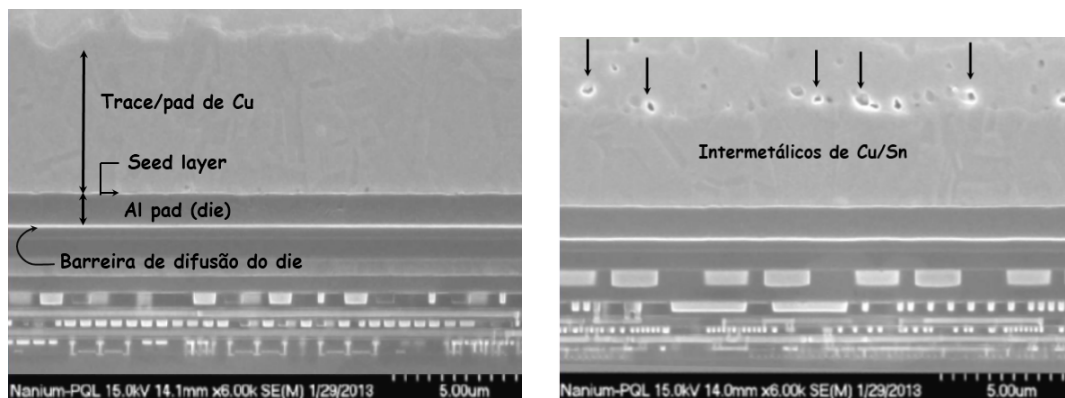


Figura 4.3: Imagem legendada da secção transversal de uma unidade junto de uma bola de solda. Essa é essencialmente constituída por estanho (cerca de 95%).

Local assinalado com 1 na fig. 4.2.

(15 kV - 11,7 mm - Eletrões secundários)



(a) Antes de submetido a HTS

(b) Depois de submetido a HTS

Figura 4.4: Ampliação legendada da secção transversal de uma unidade com 15 nm de Ti (15 kV - 14,1 mm - Eletrões secundários)

alteração estrutural do *Al-pad* em relação à imagem a), havendo a formação de uma fase diferente que se assinala como “Intermetálicos de Cu-Al”.

Na figura 4.6 mostra-se o espectro obtido através de XEDS na região já denominada por “Intermetálicos de Cu-Al”, onde se confirma que, nessa zona, há átomos de Cu e de Al. As contagens de Pt presentes no espectro provêm do revestimento efetuado durante a preparação da amostra.

Em conclusão: Se se depositar um filme de Cu diretamente sobre um *Al-pad* é previsível que durante o tempo de vida do dispositivo haja difusão de átomos e formação de compostos intermetálicos entre essas estruturas; um filme de Ti com 15 nm depositado entre essas estruturas é suficiente para impedir a difusão de átomos entre o *Al-pad* e a *trace* durante o tempo de vida do dispositivo.

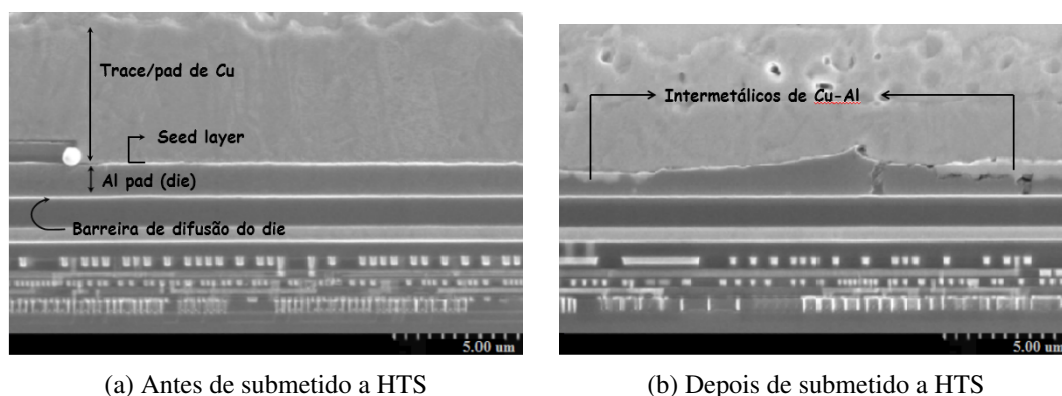


Figura 4.5: Zona do Al-pad, local assinalado por uma caixa na fig. 4.3
(15 kV - 11,9 mm - Eletrões secundários)

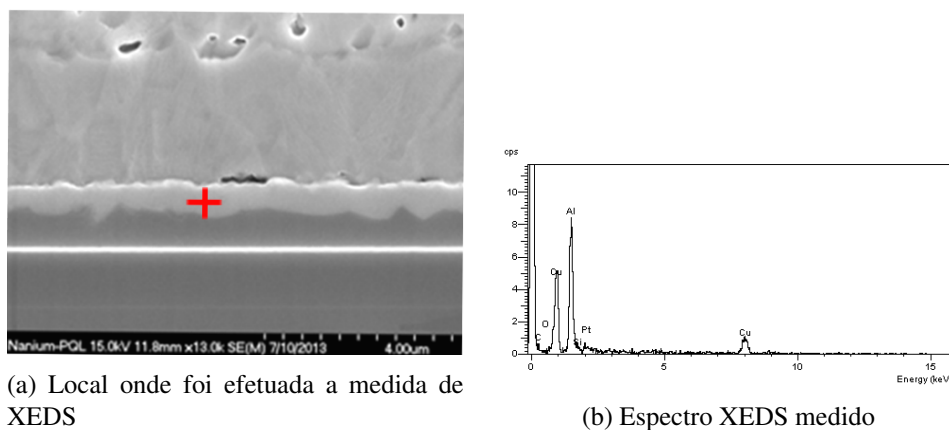


Figura 4.6: Localização e espectro XEDS, medido numa unidade com *seed layer* sem Ti, sujeita a HTS
(15 kV - 11,8 mm - Eletrões secundários)

4.3 Interação entre um substrato polimérico e a *seed layer*

A difusão dos átomos metálicos nos polímeros tem um papel fundamental na sua metalização²² [74], indispensável num grande número de aplicações, desde a indústria agro-alimentar à microelectrónica [75, 63].

Em geral, a taxa de difusão dos metais nos polímeros é muitíssimo reduzida, comparada à taxa de difusão dos gases. Uma visão simplista deste fenómeno é considerar o elevado espaço livre entre as cadeias que compõem os polímeros, caminhos fáceis para a difusão dos gases. A pergunta a responder é, então, porque não se difundem os metais com a mesma facilidade que os gases?

De um ponto de vista fundamental, a difusão dos metais nos polímeros só pode ser entendida tendo em conta a forte diferença nas propriedades físico-químicas entre eles. Enquanto os metais são uma estrutura cristalina densa e de elevada energia de coesão, os polímeros são constituídos por macromoléculas ligadas entre si por interações de Van der Waals.

²²Neste caso, entende-se por metalização o processo de recobrir um polímero com um metal; e não o processo de FE.

A energia de coesão dos metais é tipicamente duas ordens de grandeza maior do que a dos polímeros. Como consequência, é de esperar que os átomos metálicos tenham uma forte tendência para se agregarem e que a sua solubilidade na matriz polimérica seja extremamente baixa: a eterna batalha entre a entropia e a energia interna de coesão.

A mobilidade dos átomos metálicos, no interior ou à superfície de uma estrutura polimérica, é regida pelas interações físico-químicas existentes entre esses átomos e as macromoléculas que constituem o polímero. Consideram-se dois tipos de interações distintos: átomo/polímero e agregado de átomos/polímero.

Os resultados experimentais evidenciam a existência de reações químicas com os polímeros, envolvendo a formação de novos compostos para diversos átomos reativos, nomeadamente:

- Metais de transição, tais como o Cu [76, 77], Cr [78, 79] ou o Ti [80];
- Terras raras como, por exemplo, o Ce [81];
- Al [82, 83].

A primeira evidência experimental da difusão e agregação de um metal que, não desloca o hidrogénio quando mergulhado em ácido clorídrico, nomeadamente o cobre, num polímero foi a caracterização por [Transmission Electron Microscopy \(TEM\)](#) de uma lamela de uma interface Cu-poliimida, apresentada por LeGoues e Silverman [84]. Na figura 4.7 apresentam-se imagens retiradas do livro de Faupel *et al.* [63], onde é demonstrada experimentalmente a difusão de Cu na poliimida.

A ausência de difusão de longa distância, mesmo para baixas taxas de deposição e temperaturas elevadas, também aponta para a existência de interações químicas entre os metais e o polímero [85].

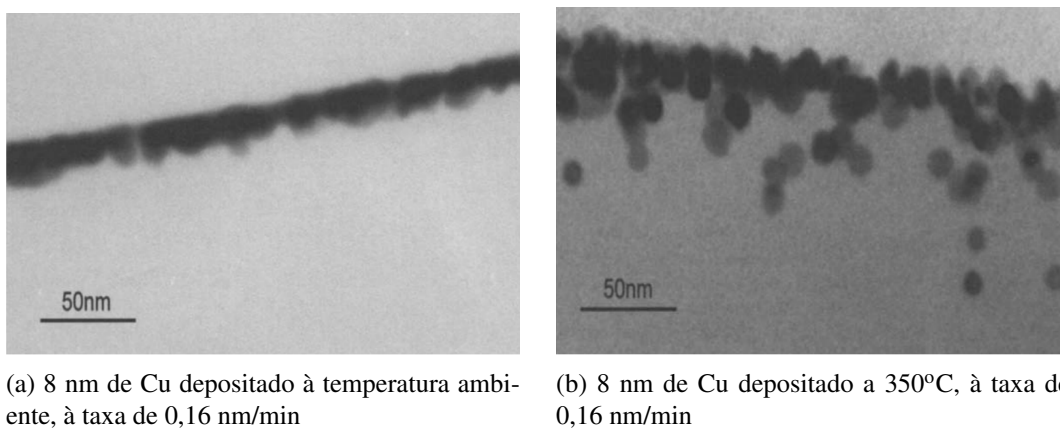


Figura 4.7: Imagens TEM da secção transversal de uma interface de Cu-poliimida em diferentes condições de deposição

A elevada energia de coesão entre os átomos metálicos, comparada com a relativamente fraca interação destes com o polímero, leva a que estes se agreguem, dificultando a difusão de átomos pelo polímero. Por outras palavras, os átomos metálicos preferem agrupar-se a difundirem-se pelo polímero. No entanto, Faupel *et al.* [63] referem que a presença de oxigénio adsorvido à superfície

do polímero, aquando da deposição do metal, pode levar à formação de iões desse metal, e que esses catiões são muito móveis e se repelem, o que impede a sua agregação.

Em particular nas aplicações em microeletrónica foi observado um *drift* desses iões quando o dispositivo é sujeito a ciclos térmicos sob tensão elétrica. Note-se que essa tensão gera campos elétricos muito elevados, porque as dimensões entre *traces* são diminutas.

A especial atenção dada à interação entre a poliimida e o Cu e/ou Ti é justificada pelo facto de o Cu como condutor, a Poliimida (PI) como dielétrico e o Ti como *Adhesion Promoters and Diffusion Barrier (APDB)* serem intensivamente empregues em ULSIC, porque possibilitam a transmissão de sinais a altas frequências com baixa dispersão, principalmente porque o Cu possui uma resistividade elétrica baixa e elevada resistência à eletromigração, a PI tem uma constante dielétrica baixa, e o Ti ser muito aderente.

O controlo da degradação da interface entre o Cu/Ti/PI torna-se essencial para o desempenho de um dispositivo. De forma a explicitar a importância tecnológica da escolha do PI, enumeramos alguns requisitos que ele satisfaz, além do baixo valor de constante dielétrica:

- Maior resistência à propagação da fratura do que outros polímeros²³;
- Elevada estabilidade térmica;
- Elevada tenacidade;
- Baixa concentração de iões;
- Elevado valor de ruptura elétrica sob ação de um campo elétrico (2MV/cm);
- Quimicamente inerte;
- Facilmente processável no contexto da microeletrónica;
- Constante de expansão térmica compatível com os outros materiais utilizados.

Em suma, átomos isolados pouco reativos são mais móveis do que os mais reativos, sobretudo se a taxa de deposição é baixa e a temperatura do substrato elevada, podem difundir-se pelo polímero, porque a agregação é desfavorecida. Os átomos de barreiras formadas por metais nobres são mais móveis do que os das barreiras formadas por metais reativos como Ti ou Cr; pelo meio ficam barreiras formadas por átomos de reatividade intermédia, tais como as de Al e Ni.

A alteração da barreira difusiva, gerada por *Physical Vapour Deposition (PVD)* a partir de um alvo Ti, atualmente utilizada na Nanium, por uma depositada a partir de um alvo de W₉₀Ti₁₀, pode trazer algumas dificuldades de processamento se se verificar que o W se difunde mais do que o Ti no substrato polimérico.

²³Esta é uma das principais razões para a sua introdução no processo.

Capítulo 5

Filmes de W-Ti

5.1 Introdução

Os filmes de W-Ti, com um teor de 10% de Ti em massa a que corresponde uma relação de 1 átomo de Ti para 2,3 de W, constituem uma das barreiras de difusão promotoras da adesão [APDB](#) das mais utilizadas na indústria da microeletrónica [86, 57, 87, 88, 89, 90].

Na literatura também é mencionada a utilização de filmes com 30% de Ti em massa; nesses há uma inversão da população atómica predominante: 1 átomo de Ti para 0,6 de W [91].

Os filme de W-Ti reúnem as características mais desejadas de cada um dos seus componentes: a capacidade do tungsténio agir como barreira de difusão para a maioria dos metais; e a do titânio como promotor da adesão, que também melhora a resistência à corrosão do filme [92, 93, 94, 95]. Além das propriedades já mencionadas este tipo de barreira possui outras: elevada estabilidade termomecânica e baixa eletromigração. Este conjunto de atributos tornam estes filmes adequados para a construção de barreiras de difusão, entre contactos metálicos nos semicondutores e no seu encapsulamento, especialmente nos casos em que se atingem elevadas temperaturas e densidades de corrente [86, 95, 94].

Neste tipo de filmes, o principal percurso de difusão é através das fronteiras de grão, apesar da relação volume vs superfície fronteira de grão não chegar à dez. Mesmo nos casos mais extremos, a difusão através das fronteiras é superior à intragranular por algumas ordens de grandeza [57, 89], pelo que se deve dar atenção especial à microestrutura, à concentração e tipos de impurezas presentes, visto que governam a difusão através das fronteiras de grão [94].

Alguns autores referem que a adição de oxigénio aos filmes de W-Ti baixa o coeficiente de difusão dos metais [88, 89, 96]. Uma possível explicação para esse efeito é que os átomos de oxigénio se agregam nas imperfeições da rede, possivelmente nas fronteiras de grãos, dificultando a difusão através dessas [97, 98]. A introdução de oxigénio no filme, durante a deposição por pulverização catódica, pode ser efetuada de duas formas:

1. Controladamente, introduzido continuamente oxigénio na câmara pelas condutas de abastecimento²⁴ [89, 94];

²⁴De forma análoga a pulverização reactiva.

2. Abruptamente, expondo deliberadamente os filmes ao ar a meio da deposição, de forma a contaminá-los com oxigénio, simplesmente abrindo a porta da câmara [99].

5.2 O Tungsténio e o Titânio

5.2.1 O Titânio

À temperatura ambiente, o titânio apresenta uma estrutura hexagonal compacta (hc) com um parâmetro de rede $a = 0,295$ nm e $c = 0,468$ nm, designada por Ti-(α), pertencente ao grupo espacial $P6_3/mmc$, número 194.

A 882 °C sofre uma transformação alotrópica para a estrutura cúbica de corpo centrado (ccc), denominada Ti-(β), que a 900 °C tem um parâmetro de rede a ($0,332$ nm), estrutura que conserva até ao seu ponto de fusão $T = 1.668$ °C. Nessa gama de temperatura pertence ao grupo espacial $Im\bar{3}m$ [100].

Existe um conhecimento consolidado sobre ligas de Ti e as microestruturas que a tecnologia atual permite gerar. De modo semelhante ao que acontece às ligas de ferro-carbono, nas quais se controla o movimento e distribuição dos átomos de carbono durante a transição alotrópica do ferro, também nas ligas de Ti os mesmos conceitos são empregues, usufruindo-se de forma semelhante da sua transformação alotrópica e difusão dos elementos de liga.

Algumas características do titânio estão consignadas e resumidamente apresentadas na tabela 5.1. Parâmetros como a massa atômica, resistividade elétrica, [Coeficiente de Expansão Térmica \(CET\)](#), condutividade elétrica e módulo de Young são essenciais para uma adequada interpretação da discussão que se segue.

Parâmetro	Unidade	Titânio	Tungsténio
Número atômico	(ad.)	22	74
Massa atômica	(a.m.u.)	48	183
Número de oxidação	(ad.)	+4 (+3; +2)	+6 (+5; +4; +3; +2)
Electronegatividade	(eV)	1,54	2,36
Raio atômico	(Å)	1,44	1,37
T. de fusão	(K)	1.941	3.695
Resistividade eléctrica	(Ωm)	40×10^{-8}	6×10^{-8}
CET	(m/m K)	$8,6 \times 10^{-8}$	170×10^{-8}
Módulo de <i>Young</i>	E (GPa)	116	411
Módulo de <i>Poisson</i>	ν (ad.)	0,34	0,28

Tabela 5.1: Propriedades do tungsténio e do titânio.

5.2.2 O Tungsténio

O tungsténio é o metal com o mais alto ponto de fusão, 3.422 °C, o menor [CET](#) e a maior resistência a tração, de entre todos os metais puros. Tais propriedades têm origem nas fortes ligações covalentes resultantes das interações entre os eletrões das camadas 5d.

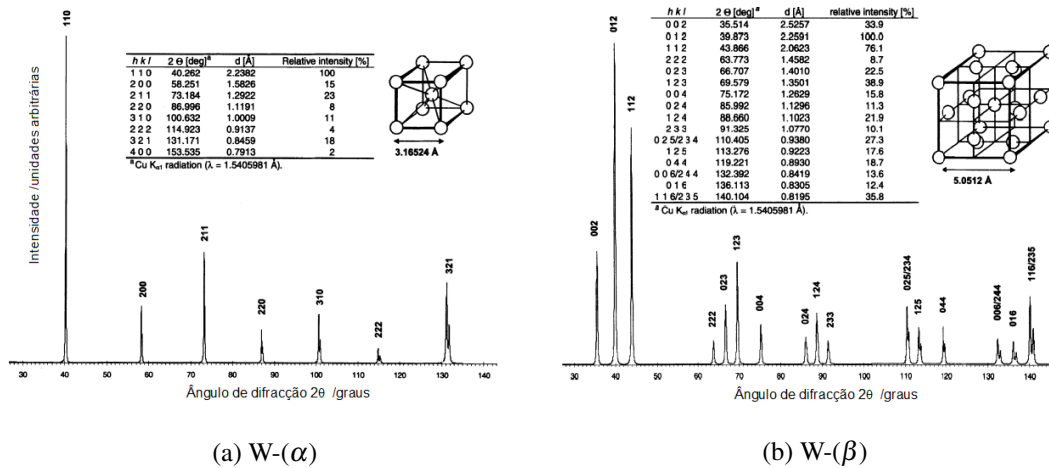


Figura 5.1: Espectros de DRX (valores 2θ obtidos com radiação $\text{CuK}\alpha_1$, adaptado de Lassner e Schubert [101].

Cristalograficamente o tungsténio apresenta-se maioritariamente sob estruturas tipo W-(α) ou W-(β).

Designação	W-(α)	W-(β)	W-(γ)
Estrutura Cristalina	ccc	A15 cúbica	cfc
Tipos de Estrutura	A2	A15 (Cr_3Si)	A1
Grupo Espacial	$O_h^9 - \text{Im}3m$ (No. 229)	$O_h^3 - \text{Pm}3n$ (No. 223)	
Parâmetro de rede	3,16 Å	5,05 Å	4,13 Å
Densidade	19,3 g/cm ³	18,9 g/cm ³	15,8 g/cm ³

Tabela 5.2: Estruturas alotrópicas do tungsténio [101].

A estrutura W-(α) é cúbica de corpo centrado é a estrutura mais estável, inserida no grupo espacial $O_h^9 - \text{Im}3m$ (No. 229). A fase W-(β) possui uma estrutura tipo A-15 cúbica, pertence ao grupo espacial $O_h^3 - \text{Pm}3n$, tipo Cr_3Si , é metastável, transformando-se em W-(α) acima dos 600 °C. Existem elementos que a estabilizam até temperaturas superiores, como o P, As, Al, K, etc.

Alguns autores afirmam que a fase β não é uma forma polimórfica do tungsténio, mas um óxido de tungsténio diferente do W_3O [102], uma vez que, na presença de oxigénio, mesmo em concentrações diminutas, a formação da fase W-(β) é favorecida. O oxigénio age como estabilizador, pelo que é frequente as fase W-(α) e W-(β) coexistirem, porém a maioria da bibliografia defende que a fase β é uma polimórfica do W.

Ao invés da fase W-(α) que forma grãos equiaxiais, a fase β -(W) cresce tipicamente em coluna, mesmo quando se usam métodos de produção que não geram *per si* anisotropia. Nos filmes finos depositados por PC, observou-se uma fase distinta das anteriores; a fase γ , cúbica de faces centradas tipo A1, que se transforma em α acima dos 700 °C [101].

5.3 O diagrama de equilíbrio do sistema W-Ti

O diagrama de fase do sistema W-Ti apresentado por J. Murray em 1981 [103] continua atual, visto que os apresentados pela ASM em 1990 no “*Binary Alloy Phase Diagrams-Second edition*” [72] ou em 1992 no “*ASM Handbook, Vol. 3 Alloys Phase Diagrams*” [104] são muito similares ao de Murray.

Para o estudo das APDB, a zona do diagrama com interesse é a de teor atômico de tungstênio superior a 70%, pelo que não se descreve nem se discute a problemática da “lacuna de miscibilidade”, região localizada acima dos 740°C e abaixo dos 1250°C, entre os 10% at. e 70% de W. As fases do diagrama com interesse são a β -(WTi) e a da mistura de fases β -(WTi) com α -(WTi).

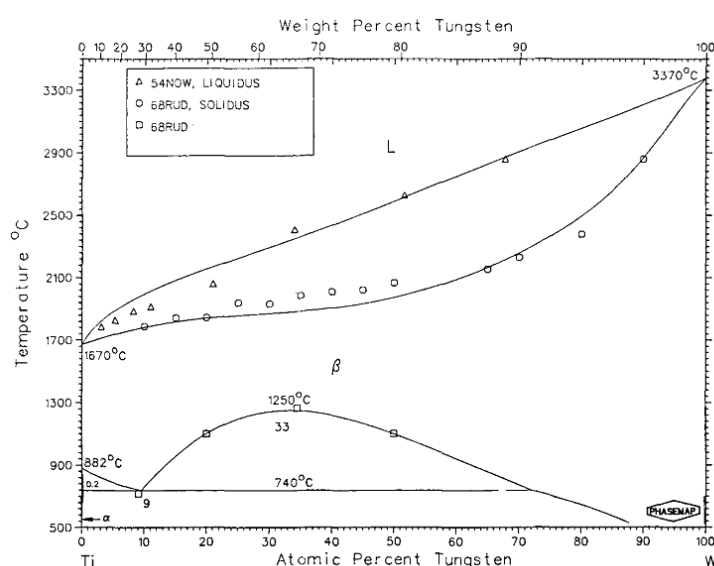


Figura 5.2: Diagrama de fase do sistema binário W-Ti apresentado por J. Murray em 1981.

A primeira abordagem é relacionar as fases β -(WTi) e α -(WTi) com as dos elementos que as compõem. A fase α -(WTi) tem a mesma estrutura que a fase Ti-(α). A fase β -(WTi) pertence ao grupo espacial $Im\bar{3}m$ [104], o mesmo que a fase W-(α). Era expectável a fase β -(WTi) pertencer ao mesmo grupo que a do W, pois essa é a fase “terminal”. No entanto a sua notação é infeliz pois, em rigor, no limite em que a concentração de Ti tende para zero, a fase β -(WTi) tende para a fase W-(α) com a mesma estrutura e não a “homónima” W-(β) metastável de estrutura distinta, o que leva a algumas imprecisões.

Como vimos em 5.2, acima dos 882 °C e até ao seu ponto de fusão, o titânio possui uma estrutura que pertence ao mesmo grupo espacial da fase W-(α), assim se compreende a presença da fase β -(WTi) em toda a extensão da composição nessa gama de temperatura. Poder-se-a dizer que nessa gama temos um sistema isomorfo que obedece às regras de Hume-Rothery, explicitando:

- A estrutura cristalina do Ti e do W nessa gama de temperatura é a mesma (ver 5.2);
- Os tamanhos dos átomos Ti e W não difere mais de 15% (ver 5.1);

- O Ti e o W não formam compostos;
- Os Ti e o W possuem um estado de valência comum (ver 5.1).

Face ao exposto, conclui-se que a transformação alotrópica que o Ti sofre aos 882 °C é a “*driving-force*” para a transformação que ocorre aos 740°C para a composição $W_{09}Ti_{91}$ (at.), da fase β -(WTi) para uma mistura de fases β -(WTi) com α -(WTi).

5.4 A microestrutura dos filmes de W-Ti obtidos por Pulverização Catódica

Para composições com teor de tungstênio superior a 97,9% (pd), o diagrama de equilíbrio de fases 5.2 indica que, para temperaturas superiores a 500 °C, a fase estável é a fase terminal β -(WTi), uma solução sólida Ti numa matriz de W. Extrapolando para a temperatura ambiente, o teor de Ti que a matriz de W é capaz de dissolver deve ser inferior, porém os filmes finos depositados por PC podem originar microestruturas fora do equilíbrio. De facto, a distribuição dos átomos de Ti na matriz de tungstênio, nos filmes finos, é objeto de discussão. Alguns autores reportam que o Ti precipita na forma de (Ti)- α no seio de uma matriz de W [105, 106, 93] e/ou se incorpora na matriz de W sob forma de solução sólida [86, 87, 105, 97, 106]. Por sua vez a matriz de tungstênio dos filmes finos depositados por PC pode apresentar uma microestrutura do tipo de W-(α) ou W-(β), descritas em 5.2, ou mesmo amorfa, dependendo das condições de deposição [57, 107, 108, 109, 96, 102, 110, 93].

Neste estudo pretendeu-se determinar as microestruturas obtidas por Pulverização Catódica (PC); compreender quais são as alterações nos mecanismos do processo que levam às estruturas distintas; e, por fim, parametrizar a obtenção de cada tipo de estrutura. O objetivo é determinar a microestrutura que maximiza o desempenho do filme depositado, parametrizá-la, e apontar novos caminhos de desenvolvimento.

5.4.1 Composição

A maioria dos filmes depositados por PC são estequiometricamente diferentes do alvo, sendo deficitários em Ti [86, 57, 87, 89, 105, 111]. O aumento da tensão bias, o aumento da pressão, como o aumento da potência de deposição, conduzem a filmes mais deficitários em Ti [86, 57, 112].

Estes efeitos estão sumariados na tabela 5.3.

Parâmetro	Variação	Teor de Ti do filme
Potência	↑	↓
Tensão <i>Bias</i>	↑	↓
Pressão	↑	↓
Gás de trabalho	Ar para Xe	↑

Tabela 5.3: Efeito da alteração de alguns parâmetros de deposição na composição final do filme.

Procurou-se perceber a nível nanométrico a dependência do teor de Ti com as condições de deposição. Antes, porém, é necessário compreender os mecanismos que ocorrem em cada um dos passos do processo de deposição (ver 2.2).

Na pulverização propriamente dita do alvo, o embate dos íons do gás de trabalho, usualmente Ar^+ , pode favorecer a ejeção preferencial de Ti ou W, dependendo do rendimento de pulverização de cada um deles [9].

É usual a composição química de uma superfície alterar-se quando pulverizada por íons, aumentando o teor do elemento com menor rendimento de pulverização, no entanto, para o Ti e W esses rendimentos são muito similares numa grande gama de energias.

Como se mostra na figura 5.3, o rendimento do W torna-se mesmo superior ao do Ti pelos 150 eV [113, 114, 115]. Não é de excluir a possibilidade de o rendimento de cada um dos elementos W e Ti variar com a composição e microestrutura do alvo, isto é, pulverizar em simultâneo Ti ou W não será o mesmo que pulverizar $\text{W}_{1-x}\text{Ti}_x$ [91].

Alguns autores [116, 111, 117] referem que o déficit de átomos de Ti no filme se deve a repulverização catódica preferencial no filme dos átomos de Ti, por íons ou átomos de Ar refletidos no alvo, como um dos fatores para o decréscimo de Ti no filme. Bergstrom *et al.* [111] menciona ainda que, com a subida de temperatura do filme formado, a superfície enriquece em Ti, o que incrementa o efeito de repulverização catódica. Os mesmos autores sugerem a utilização de Xe em vez de Ar para minimizar o decréscimo de Ti; a taxa de incorporação de Ti nos filmes é de 18% de incorporação com o uso de Ar e de virtualmente 100% com Xe [111].

Vários autores [93, 111] verificam também que o aumento da tensão bias, aplicada ao substrato, provoca uma diminuição do teor de Ti do filme.

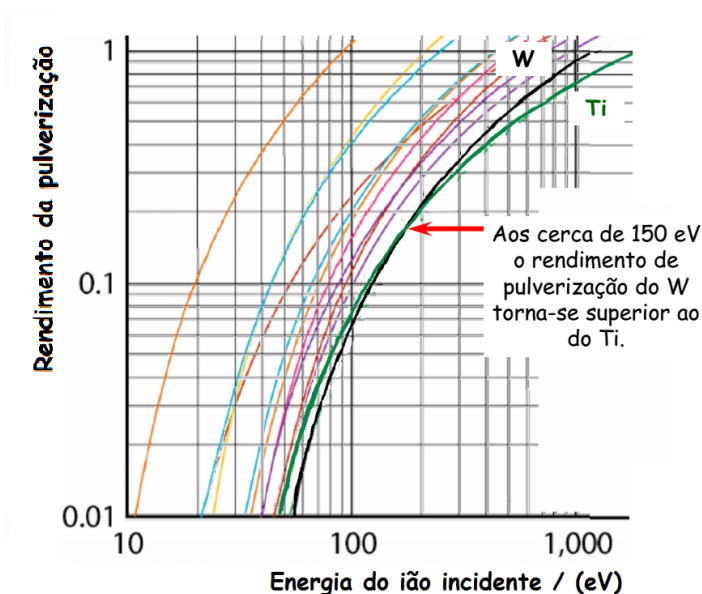


Figura 5.3: Rendimento da pulverização catódica do Titânio e do Tungsténio em função da energia do íon de Ar^+ incidente. (Baseado e adaptado de [113]).

A repulverização catódica é compatível com o comportamento apresentado na tabela 5.3, e o aumento da potência tem dois efeitos: a maior reflexão de átomos de Ar no alvo e o aumento do potencial do plasma em relação à câmara, que se traduz no mesmo efeito que o aumento da tensão bias.

A diminuição do teor de Ti incorporado no filme com o aumento da pressão foi verificado experimentalmente por Rosnagel *et al.* [117] e Priol *et al.* [86] e interpretam-no como sendo uma termalização diferencial dos átomos transportados. Por outras palavras, no regime intermédio (ver 2.3.2) os átomos mais leves, neste caso os de Ti, são mais difundidos e termalizados que os mais pesados de W, durante o seu transporte do alvo para o substrato. Clenet *et al.* [118] apresentam um estudo aprofundado muito interessante sobre o assunto. Bergstrom *et al.* [111] referem que, com a substituição de Ar para Xe, conseguem obter filmes de $W_{0,67}Ti_{0,33}$ estequiometricamente iguais ao alvo. A interpretação é efetuada a luz da relação (ver 2.2).

Todas as considerações efetuadas nesta secção e nas seguintes devem ser interpretadas como recomendações gerais, dado que cada câmara de deposição possui diferentes características, tais como a sua geometria; o seu *ratio* área do alvo *vs* área da câmara; uma localização própria da bomba de vácuo; um local de introdução do gás de trabalho, pelo que, cada caso deve ser analisado em particular. Por exemplo, o regime de transporte depende fortemente da distância entre o alvo e o substrato; e da posição da bomba de vácuo.

5.4.2 Estrutura cristalina

Relembra-se que toda a discussão que se apresenta em seguida só é possível porque se possui uma técnica de fabricação de materiais, que permite obter estruturas constituídas por fases de não equilíbrio, cujo tempo de transformação é superior, em condições estabelecidas, ao tempo a que se pretende que a sua função perdure, ver apêndice A. As estruturas obtidas são função dos parâmetros seguintes:

- Potência;
- Pressão;
- Tensão bias;
- Taxa de deposição;
- Técnica de pulverização.

Para filmes com reduzido teor de titânio, com o aumento da potência de deposição, a estrutura cristalina evolui de amorfa para uma solução sólida, de Ti numa matriz de tungsténio, passando por uma etapa em que esta solução sólida coexiste com a presença de precipitados de Ti-(α) [57]. Dá-se ênfase ao facto de a solução sólida não ser uma fase de equilíbrio pois mesmo a 500°C o W só consegue dissolver 3,12% (pd) de Ti. A partir dessa composição deveria formar-se uma mistura de fases β -(WTi) com (α)-(WTi).

Em vários estudos realizados, não foi verificada uma relação direta entre a tensão *bias* e a estrutura cristalina [57]. Apenas Chen *et al.* [108], e Ramarotafika e Lemperiere [93] mencionam a importância do ajuste da tensão *bias*, de modo a obter uma estrutura cristalina de matriz W-(α), no entanto apenas consegue passar de uma matriz W-(β) para uma W-(α) numa determinada janela de tensão *bias*, e utilizando um sistema de deposição que gera um 2º plasma junto do substrato. Não se procura interpretar neste trabalho essas observações, pois o efeito da tensão *bias* é intensificado pela alta densidade de plasma, gerado na zona do substrato, o que conduz a relações complexas entre o fluxo de partículas: átomos do alvo, iões do alvo e iões do gás de trabalho. Essa interessante discussão pode ser encontrada em vários artigos, nomeadamente [119, 120, 26, 44].

Na tabela 5.4 resume-se a relação entre a variação de cada um dos parâmetros de controlo e as da estrutura cristalina formadas.

Parâmetro	Variação	Estrutura cristalina
Potência	↑	Amorfa → Mistura de fases → Solução Sólida
Tensão <i>Bias</i>	↑	Tendencialmente W-(α)
Pressão	↑	Favorece a formação da matriz W-(β) em vez de W-(α)
Taxa de deposição	↑	Favorece a formação da matriz W-(α) em vez de W-(β)
Gás de trabalho	Ar para Xe: O Xe apenas possibilita a formação da matriz W-(α)	
Técnica de deposição	As técnicas que originam um fluxo de partículas incidentes com maior energia, geram mais facilmente soluções sólidas	

Tabela 5.4: Efeito da alteração de alguns parâmetros de deposição na estrutura cristalina do filme.

A maioria dos trabalhos aponta a pressão de trabalho como sendo o principal parâmetro a controlar para se obter uma matriz de W-(β) ou W-(α)²⁵ [86, 108, 109, 107, 96, 102]. Ao contrário do habitual, o fenómeno nanométrico subjacente não está ligado à alteração do regime de transporte durante a deposição por PC, mas à pressão parcial de oxigénio, que aumenta com o aumento da pressão total de deposição. Com o aumento da pressão parcial de oxigénio, aumenta o teor de oxigénio presente no filme, consideração validada por Shen *et al.* [102]. Muitos autores associam diretamente o tipo de estrutura W-(β) ou W-(α) ao teor de oxigénio presente no filme. O efeito do oxigénio na estrutura é posto em evidência por Radić *et al.* [96], que estabelecem uma dependência linear entre o parâmetro de rede e a pressão parcial de oxigénio medida durante a deposição dos filmes. Na tabela 5.5 são indicados valores ilustrativos recolhidos em diversos artigos [121, 102, 96, 108, 107].

Concentração de O	1-2 (%at.)	3-15 (%at.)	mais de 15 (%at.)
Matriz de W	α	β	Amorfa

Tabela 5.5: Estrutura da matriz de de W em função do teor de oxigénio presente

²⁵Nestes parágrafos discute-se a matriz de W como se o filme fosse apenas constituído por W, só no fim se considera o efeito do Ti.

Os mecanismos subjacentes ao efeito do oxigénio ainda não estão perfeitamente compreendidos. Radić *et al.* [96] defendem que o oxigénio, apesar de não reagir quimicamente à temperatura ambiente com o tungsténio, reage com o tungsténio “fresco”, acabado de depositar, pois este adsorve o oxigénio atómico, e o molecular dissociando-o [122]. Os átomos de oxigénio adsorvidos podem ser desorvidos, difundindo-se para o interior do filme ao longo da deposição, ou simplesmente serem incorporados, à medida que são “recobertos” por átomos de tungsténio que vão chegando.

A probabilidade relativa de cada um destes processos ocorrer depende da taxa e da energia com que os átomos de tungsténio chegam ao substrato. Tendo em conta estas considerações, crê-se que átomos de tungsténio muito energéticos removem o oxigénio adsorvido à superfície, e que se a taxa de deposição for elevada em relação à pressão parcial de oxigénio, o filme terá um baixo teor de oxigénio incorporado.

Assim o efeito da variação da taxa de deposição verificado por Dirks *et al.* [123], como a diferença de resultados obtidos por Chen *et al.* [108] entre os filmes obtidos por pulverização catódica e os por pulverização catódica assistida por plasma, são coerentemente interpretados à luz deste raciocínio baseado no trabalho de de Radić *et al.* [96].

Bouziane *et al.* [107] mencionam que, com a utilização Xe em vez de Ar, o tungsténio depositado só coalesce com a estrutura tipo α . O autor interpreta este resultado efetuando uma extrapolação do raciocínio de Radić *et al.* [96], isto é, associa a alteração do gás a um aumento da energia dos átomos de tungsténio extraídos do alvo, conseqüentemente uma maior remoção dos átomos de oxigénio adsorvidos na superfície do filme.

É possível transformar a estrutura cristalina da matriz de W, de $\beta \rightarrow \alpha$, através de recozimentos [124, 102, 87]. A gama de temperatura a que deve ser efetuado esse recozimento varia entre os 700 e 900°C. A transformação $\beta \rightarrow \alpha$ apenas ocorre se ao realizar-se o recozimento é alcançado um determinado teor de oxigénio na estrutura. Shen *et al.* [102] mostram resultados experimentais que demonstram a correlação entre a estrutura cristalina e o teor de oxigénio presente nos filmes.

Nenhum autor refere o tempo de estágio dos recozimentos, nem efetuar um estudo desse tipo, pelo que se deveria construir um diagrama TTT, de forma a perceber melhor esses fenómenos, que parecem ser regidos pela difusão do oxigénio.

O tipo de estrutura cristalina da matriz de W, que se forma nos filmes de $W_{1-x}Ti_x$ com $x \simeq 0,10$ Ponderal (pd.), não foi ainda especificamente estudado em função do teor de oxigénio presente no filme. Conjetura-se assim, que o Ti, muito reativo quimicamente com o oxigénio, possa reduzir a pressão parcial do oxigénio da câmara durante a deposição. O Ti pode formar compostos, por ex. óxidos, e “prender” o oxigénio e outras impurezas, promovendo a matriz do tipo W- α [86].

Um argumento convincente sobre a natureza da fase β -(WTi), válido para a gama $x < 0,10$, apresentado em muitos artigos [57, 89, 105], é o facto de o pico de difração da fase β -(WTi) se deslocar para ângulos menores, à medida que o teor de Ti aumenta. Esta observação é coerente a possibilidade dessa fase ser uma solução sólida de Ti numa matriz de W-(α), pois o Ti possui um raio atómico maior do que o W provocando a distorção da rede.

Uma das dificuldades encontradas nas análises de padrões de Difração de Raios X (DRX) é a proximidade entre picos de estruturas diferentes, tornando difícil a sua correta desconvolução. Por

exemplo, o pico (110) da matriz de W-(α) situa-se em $2\theta = 40,264^\circ$, valor consensual, próximo do (002) da estrutura hc do Ti em $2\theta = 40,170^\circ$, mencionado por Petrović *et al.* [87]. Por seu lado, Ramarotafika e Lemperiere sustentam que os planos (101) do Ti se situam entre $2\theta = 39,7^\circ$ e $2\theta = 40,7^\circ$ dependendo da tensão *bias* [93]. Pelo meio há o pico da estrutura W-(β) (210) a $2\theta = 39,9^\circ$, como se pode ver pela fig. 5.1b [101, 108], pico em que a intensidade relativa do W-(α) é 100%. As deslocações dos picos de W devido a distorções da rede devido a presença de átomos Ti e o alargamento próprio da vibração térmica piora o exercício.

5.4.3 Estado de tensão

A microestrutura dos filmes está intimamente relacionada com o seu estado de tensão [125, 126]. As tensões presentes nos filmes são comumente classificadas como intrínsecas ou extrínsecas [127]²⁶. Classificam-se como intrínsecas as tensões o mecanismo que as origina ocorre durante a deposição; e por extrínsecas as tensões geradas após a deposição.

5.4.3.1 Tensões extrínsecas

As tensões extrínsecas, que surgem “após” o filme estar formado, têm duas origens possíveis:

1. Diferenças de CET entre o substrato e o filme;
2. Absorção de átomos da atmosfera.

Em geral, a magnitude do primeiro efeito é estimada pela equação diferencial [128]:

$$\frac{d\sigma_f}{dT} = (\alpha_s - \alpha_f) \left(\frac{E_f}{1 - \nu_f} \right) \quad (5.1)$$

onde σ_f é a tensão do filme provocada pela alteração de temperatura, T a temperatura, α_s e α_f os CET do substrato e do filme, respetivamente, e E_f o módulo de Young do filme e ν_f o coeficiente de Poisson do filme.

A absorção de átomos da atmosfera, como Carbono, Nitrogénio, Oxigénio e Hidrogénio, causam um desarranjo na estrutura do filme, originando tensões internas [127, 129]. Não se discute nesta tese o segundo efeito, pois não é perceptível nos filmes em estudo.

5.4.3.2 Tensões intrínsecas

As tensões intrínsecas resultam da acumulação de defeitos cristalinos gerados durante a deposição [130].

Após a deposição, o filme pode estar num estado de tensão trativo ou compressivo, em função das condições de deposição [131]. Em geral, as tensões trativas são explicadas pelo mecanismo de coalescência de grãos [131, 132]; e as compressivas pelos mecanismos de difusão atômica [131, 132] e pelo efeito de “*atomic peening*”, mais adiante.

²⁶Existe outro tipo de classificação que se baseia na localização dessas tensões, nomeadamente: no interior do filme depositado; na interface filme/substrato e na interface filme/vácuo.

Mecanismo da coalescência de grãos

No início da deposição, os adátomos, os átomos que alcançam o substrato, procuram acomodar-se nos sítios de menor potencial energético, os defeitos. Se o substrato não for uma estrutura cristalina perfeita, ou seja, um monocristal, os átomos vão agrupar-se nos defeitos da interface formando ilhas, minimizando a energia dispendida na formação da interface [9]. Nessa fase, a tensão média do filme é, em geral, tenuemente compressiva [131, 132]. À medida que mais átomos alcançam o substrato, as ilhas crescem e aproximam-se, tendem a unir-se espontaneamente, devido às interações atômicas. Forma-se uma fronteira de grão elasticamente deformada, à custa de duas superfícies livres de maior energia [131]. Essa deformação elástica no plano do filme origina um estado de tensão biaxial trativo no mesmo. Tal mecanismo de união de ilhas é denominado coalescência de grãos.

Mecanismo de difusão atômica

Este mecanismo explica a origem das tensões compressivas nos filmes depositados em condições de elevada mobilidade dos adátomos, ou seja, deposições em que o substrato está próximo da temperatura de fusão do material depositado. Termodinamicamente, para que, um filme policristalino atinja o equilíbrio, o potencial químico nas regiões das fronteiras de grão tende a ser o mesmo que o da superfície. Durante a deposição, e após o mecanismo de coalescência, há um aumento da concentração de adátomos livres à superfície do filme, o que eleva o potencial químico dessa região. De modo a alcançar o equilíbrio, alguns adátomos difundem-se para o interior do filme, tendencialmente para as fronteiras de grão já formadas, o que gera tensões compressivas [132, 133].

Mecanismo de *atomic peening*

Este mecanismo considera que os embates dos iões e átomos que alcançam o filme geram um efeito semelhante à granalhagem [43, 134, 135, 136]. O autor traduzira *atomic peening* por “granalhagem atômica”. Um parâmetro essencial para ocorrer este mecanismo é a energia com que os iões/adátomos atingem a superfície, que deve ser superior ao valor crítico próprio de cada filme e da temperatura. Tipicamente, a energia para deslocar permanentemente um átomo da sua posição de equilíbrio é de 10 eV, inferior à energia de uma grande parte dos adátomos que atingem o filme num processo de PCM, que pode alcançar os 100 eV [129]. Windischman [135] propôs um modelo do tipo “choque em cadeia”, em que considera que um adátomo/ião suficientemente energético penetra no filme deslocando aleatoriamente átomos das suas posições de equilíbrio causando choques em cadeia que distorcem localmente a rede cristalina. Bilek e McKenzie apresentam um modelo teórico mais interessante, que descreve esse fenómeno de forma satisfatória [119].

5.4.3.3 A influência dos parâmetros de deposição

O estado de tensão do filme depositado é fortemente influenciado pelos parâmetros do processo.

Pressão total À medida que a pressão total da câmara aumenta, o regime de transporte altera-se de balístico para colisional, passando pelo intermédio (ver secção 2.3). A pressões menores, os adátomos e iões que embatem no filme são mais energéticos do que quando envolvidos a pressões maiores, pelo que a tendência é pressões menores gerarem tensões mais compressivas.

Tensão *bias* Ao aumenta da tensão *bias* corresponde um aumento de energia dos iões que embatem no filme. À luz do mecanismo de *atomic peening*, origina um aumento das tensões compressivas nos filmes. Porém, existe um limite para as tensões compressivas, com origem em mecanismos de relaxação dessas tensões [134].

Potência Ao aumenta da potência de deposição corresponde um aumento da energia das partículas pulverizadas no alvo que, à luz do mecanismo de *atomic peening*, gera um aumento das tensões compressivas. Outra consequência prática é o aumento da taxa de deposição.

Temperatura do substrato A mobilidade dos adátomos depende fortemente da temperatura do substrato, em rigor do *ratio* temperatura do substrato vs temperatura de fusão do material. Quanto maior for essa razão, maior será a capacidade de os adátomos se difundirem, de forma a reduzir o nível de tensões presentes no filme [9]. Além das tensões extrínsecas com origem na diferenças de CET entre o substrato e o filme contrariarem esse alívio de tensões, é muitas vezes impossível aquecer o substrato. Remete-se para o artigo de Detor *et nal.* [131] uma análise qualitativa e quantitativa mais aprofundada acerca do efeito, que a alteração de cada um dos parâmetros de deposição tem na tensão do filme.

5.4.3.4 O caso concreto do W-Ti

Conforme as condições de deposição, é possível obter filmes de $W_{1-x}Ti_x$, com $x < 0,10$ (pd.), sob estados de tensão distintos, no estado trativo ou no estado compressivo.

Um dos principais parâmetros que controla o estado de tensão dos filmes depositados, neste como em muitos outros filmes, é a pressão. Para cada sistema de deposição em concreto é possível definir uma pressão de trabalho, a qual o estado de tensão evolui de compressivo, a baixa pressão, para trativo em maiores pressões de deposição. A transição é acompanhada por uma inflexão na evolução do parâmetro de rede [86]. Esse efeito é descrito, para filmes de tungsténio, em numerosos artigos [107, 108, 102], desde o fim dos anos 60 do séc. XX [137]. Muitos fabricantes de equipamentos de deposição expõem esse tipo de análise [138, 131, 139].

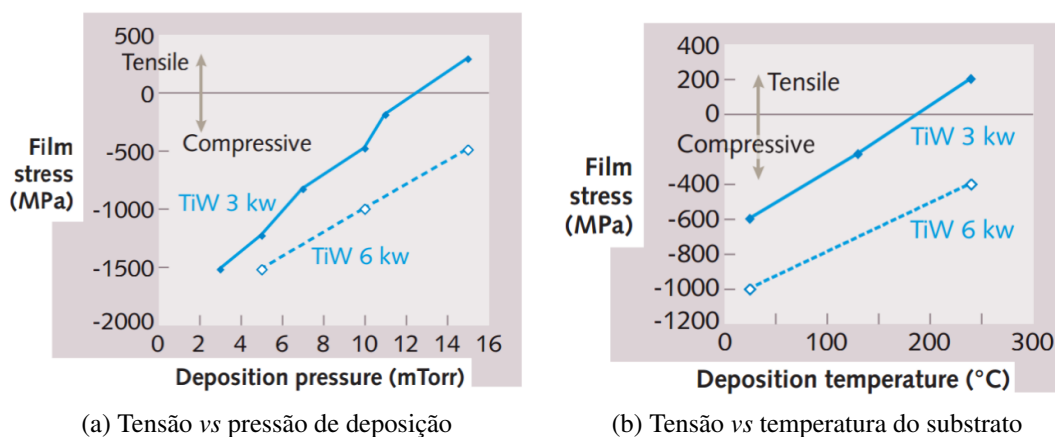


Figura 5.4: Estado de tensão final de filmes de $W_{90}Ti_{10}$, em função de diferentes parâmetros de deposição

5.4.4 Resistividade

A maioria dos autores discutem a variação da resistividade em função da modificação dos parâmetros de deposição [86, 57, 87]. Neste texto faz-se uma abordagem diferente, discute-se a resistividade como sendo um desempenho característico de uma dada microestrutura. Em termos práticos, procura-se determinar qual a microestrutura que possui a resistividade pretendida, a mais baixa possível, e é eficaz em termos de difusão. Parametriza-se a deposição, não diretamente em função da resistividade ou desempenho em termos de difusão, mas em função da microestrutura pretendida.

Verifica-se que a microestrutura de $W_{1-x}Ti_x$, com $x \leq 0,1$ (pd.), que possui a melhor condutividade é a fase W-(α) [86, 57, 93], um comportamento similar ao observado no W sem Ti [107, 108]. Também foi observado que a resistividade aumenta com o aumento do teor de Ti [86, 93, 97], esse fenómeno é interpretado em termos teóricos por Priol *et al.* [86].

Procura-se estabelecer um modelo teórico que relaciona a microestrutura e a resistividade dos filmes. Para o efeito adopta-se o modelo apresentado por Wissmann e Finzel [140], baseado na hipótese de *Matthiesen*, ao assumir que os fenómenos de espalhamento eletrónico são cumulativos. Considera-se a resistividade elétrica de uma microestrutura como sendo a soma de quatro contribuições independentes:

$$\rho = \rho_0 + \rho_{GB} + \rho_{SS} + \rho_{SR} \quad (5.2)$$

onde, ρ_0 é o espalhamento intrínseco provocado pelas interações electrão-fonão e electrão-impurezas, ρ_{GB} é o espalhamento dos eletrões provocado pelas fronteiras de grão, ρ_{SS} é o espalhamento dos eletrões provocado pela superfície ou interface, e ρ_{SR} o espalhamento sofrido pelos eletrões devido à rugosidade da superfície ou interface.

No caso particular dos filmes em estudo, o termo ρ_{SS} não é considerado, pois os filmes possuem espessuras significativamente superiores ao livre percurso do eletrão no tungsténio, que é estimado em 19,1 nm a 293 K [141].

Pelo exposto anteriormente, conclui-se que a microestrutura de $W_{1-x}Ti_x$ com maior condutividade é, em termos conceptuais, um monocristal. Procura-se obter um filme com uma microestrutura cristalina perfeita mas, como já referido anteriormente, não é viável economicamente crescer *Seed layers* monocristalinas. Indaga-se, então, depositar o que mais se aproxima dessa estrutura, uma vez que:

- A ausência de impurezas minimiza o espalhamento originado pelo espalhamento electrão-fonão²⁷;
- Grãos grandes reduzem o espalhamento eletrónico que ocorre nas fronteiras de grão;
- Uma superfície com a menor rugosidade possível reduz o seu efeito na resistividade.

²⁷O autor coloca como hipótese ser esse o principal fenómeno microscópico subjacente à elevada resistividade da fase W-(β), porque essa está associada a um maior teor de oxigénio do que a W-(α).

Na literatura encontram-se evidências experimentais que suportam e comprovam as considerações teóricas anteriores, nomeadamente:

- Ramarotafika e Lemperiere [93] mostram que nos filmes $W_{1-x}Ti_x$ com $x < 30$ (at.), a correta parametrização da tensão de polarização diminui a resistividade dos filmes. Atribuem essa variação à diminuição dos teores de oxigénio e de titânio incorporados no filme;
- Chen *et al.* [108, 142] observam que filmes obtidos por PCM possuem uma resistividade muito mais elevada do que os produzidos por IPDV-RF, e estabelecem a relação desse facto com a sua microestrutura. A primeira técnica gera predominantemente filmes compostos pela fase W-(β), com uma resistividade de $190 \mu\Omega m$, enquanto a segunda produz filmes predominantemente compostos pela fase W-(α), com uma resistividade uma ordem de grandeza inferior ($\approx 20 \mu\Omega m$). Interpretam a discrepância entre as fases obtidas pelas duas técnicas à luz de duas considerações acerca da IPDV-RF:
 - Trabalha com menores pressões totais, pelo que permite uma menor incorporação de impurezas, facto já explicado anteriormente;
 - A energia adicional, fornecida por essa técnica aos adátomos, possibilita-lhes transpor barreiras de energia maior e acomodarem-se em locais mais favoráveis energeticamente, originando uma microestrutura mais perfeita, de modo que a resistividades dos filmes depositados por essa técnica seja inferior.
- Bouziane *et al.* [107] fazem um raciocínio muito similar a Chen *et al.* [108, 142]. Utilizam apenas a técnica PCM, e estudam o efeito da variação da pressão de trabalho e da alteração do gás de trabalho de Ar para Xe. Verificam que a resistividade diminui com a diminuição da pressão de trabalho. Relacionam essa observação com as fases7 formadas: W-(α) para pressões inferiores e W-(β) para pressões superiores. Além desses factos, observam um aumento do tamanho de grão com a diminuição da pressão; que a troca do gás de trabalho Ar para Xe puxa a zona de transição do estado de tensão do filme (compressivo \rightarrow trativo) para pressões inferiores, ou seja, permite obter filmes a pressões parciais inferiores e, por conseguinte, com menor concentração de impurezas; que o máximo da derivada da resistividade, em função da pressão coincide com a transição do estado de tensão do filme, que relacionam com a variação do tamanho de grão e alteração de fase.
- Mais recentemente, Jiao *et al.* [57], em 2012, e Priol *et al.* [86], em 2013, determinam a variação da resistividade em função da pressão de trabalho, da tensão de polarização e da potência em filmes preparados a partir de alvos de $W_{90}Ti_{10}$ (pd.), e caracterizam as microestruturas obtidas.

Sumariando, a partir da informação apresentada nos vários artigos citados, relacionam-se as variações de resistividade observadas nos filmes com as suas respetivas microestruturas, e determina-se quais as condições de deposição que devem ser utilizadas para as obter. Assim, as microestruturas que apresentam baixa resistividade são densas, sob um estado de tensão compressivo, e a fase formada é uma solução sólida de Ti dissolvido numa matriz de W-(α). Em oposição, observam que

as microestruturas que possuem maior resistividade são porosas, formadas por estruturas colunares de reduzida dimensão, num estado de tensão trativo, e que a fase que se forma é a W-(β).

5.4.5 Conclusão

Recorre-se a descrição das condições físicas de deposição que permitem obter filmes com a microestrutura que otimiza o seu desempenho, em vez dos parâmetros que são diretamente controlados no equipamento, porque existe uma grande variedade de técnicas, assim como equipamentos de sputtering, o que possibilita um elevado número de configurações com características muito diferentes. Até na mesma técnica, por ex. a PCM, há propriedades do equipamento que influenciam fortemente os resultados: pressão mínima de trabalho, distância alvo-substrato, razão entre a área da parede interior da câmara e o alvo, entre muitas outras, significativamente distintas de equipamento para equipamento. Até a data, não existe ainda um modelo teórico que permita normalizar todas essas características com os parâmetros utilizados.

Para produzir filmes com a microestrutura pretendida através de PCM²⁸, dever-se-á parametrizar o equipamento do seguinte modo:

- Alterar o gás de trabalho de Ar para Xe;
- Minimizar a pressão de trabalho compatível com um plasma estável, através da colocação de uma bomba turbomolecular para auxiliar a bomba criogénica, o que seria amplamente benéfico;
- Maximizar a potência de deposição;

Com outro tipo de equipamento, por ex. o IPDV-RF, além do já mencionado, poder-se-ia:

- Maximizar a tensão bias;
- Maximizar a intensidade do plasma junto ao substrato.

Em suma, as *Seed layer* constituídas de W₉₀Ti₁₀ (pd.) apresentam várias vantagens sobre as de Ti:

- São menos resistivas;
- Como barreiras de difusão são mais eficazes;
- São mais facilmente processáveis, pois existe uma grande variedade de químicos que permitem a sua remoção seletiva, nomeadamente em relação ao alumínio, o que não se verifica com o Ti.

Também existem algumas desvantagens, tais como o agravamento do *warping*, pois os filmes de W₉₀Ti₁₀ (pd.) acomodam elevadas tensões, não se estimando no entanto nenhum agravamento capaz de piorar a sua processabilidade. A principal desvantagem, porém, será económica, uma vez que este tipo de filme gera uma elevada quantidade de partículas durante a deposição, traduzida

²⁸Particulariza-se a técnica, porque é a que a Nanium possui.

numa maior frequência de manutenção, ou seja, num aumento dos recursos humanos e na diminuição do tempo efectivo de produção do equipamento. É curioso alguns fabricantes de equipamentos afirmarem que a adesão de alguns substratos melhora, pelo que não se discute esta propriedade [143].

Capítulo 6

Preparação das amostras estudadas

6.1 Introdução

Os filmes obtidos a partir de alvos de $W_{90}Ti_{10}$, caracterizados nesta tese, foram depositados no grupo de Materiais e Engenharia de Superfícies do [DEM](#) da [FCTUC](#), pela Doutora Ana Sofia Ramos. O autor garantiu a preparação dos substratos e respetiva colocação no porta-amostras, tendo assistido a todo o processo de deposição.

6.1.1 Preparação dos substratos

A primeira operação, que foi de limpeza dos substratos, consistiu no seguinte:

- Limpeza superficial com acetona;
- Limpeza superficial com álcool;
- Limpeza por ultrasons com acetona;
- Por fim, limpeza por ultrasons com álcool.

Seguidamente os substratos foram colados com tinta de prata no porta-amostra, que é um paralelepípedo maciço de cobre. Este, além de ser o suporte físico dos substratos, visa promover o escoamento do calor do filme gerado durante a deposição.

Colocou-se uma gota de nitreto de boro na superfície do substratos, que será removida após a deposição, e o degrau originado permitirá determinar a espessura do filme depositado, através de um perfilómetro, que neste caso concreto foi o Perthometer S4P da Mahr Perthner, do Instituto Pedro Nunes, de Coimbra.

O porta substrato, já com os substratos colados, é então colocado no interior da câmara de deposição. Esta é fechada e evacuada durante cerca de 15 horas, através de uma bomba Turbomolecular (Pfeiffer TMU 621), auxiliada por uma bomba rotativa, até uma pressão de aproximadamente 10^{-4} Pa ($\sim 7 \times 10^{-4}$ mTorr).

Dentro da câmara, em alto vácuo, a cerca de 0,15 Pa (1,0 mTorr), os substratos são novamente limpos. Um feixe de eletrões, direcionado contra os substratos, aquece-os, e em seguida faz-se

incidir um feixe de iões de Ar, que remove fisicamente os átomos adsorvidos e outros que estejam na superfície do substrato. Este processo é denominado decapagem iónica.

Nesse processo, os eletrões e os iões são extraídos e acelerados de um plasma, através de uma janela, à qual é aplicado um potencial adequado. O plasma é gerado indutivamente por uma bobine, que excita átomos de Ar controladamente introduzidos. O sinal aplicado à bobine é geralmente de 13,56 MHz. Esta técnica de obtenção de plasma é usualmente denominada na literatura anglo-saxónica como **Inductively Coupled Plasma (ICP)**. Em geral, nos plasmas **ICP** a densidade iónica e eletrónica é superior à de um plasma **Capacitively Coupled Plasma (CCP)**.

A uma pressão semelhante da decapagem iónica, na ordem de 0,30 Pa (2,0 mTorr), é gerado um plasma **CCP** entre o alvo e a câmara, com a câmara ao potencial da terra e o substrato polarizado negativamente. O alvo, a um potencial negativo, é então bombardeado pelos iões de Ar que pulverizam os átomos de W e Ti, que se depositam pelo substrato e pela câmara.

O sistema não nos permite medir à temperatura a qual a deposição ocorre²⁹, nem a espessura depositada, controlo esse, que é efetuado após o estabelecimento de uma relação entre o tempo de deposição e a espessura obtida a uma potência constante, numa relação aproximadamente linear. Note-se que a espessura não tem uma dependência linear com a potência a tempo constante.

A distância entre o alvo e o substrato é de 65 mm.

6.2 Condições de deposição

Foram produzidos vários filmes com as condições de deposição apresentada na tabela 6.1.

Designação original		R 533	R 534	R 535	R 535
Designação utilizada		WTi1500-900nm	WTi1500-100nm	WTi2600-700nm	—
Potência	Unidades (W)	1.570	1.570	2.610	2.610
Pressão de deposição	(mTorr)	2,32	2,25	2,25	2,25
Polarização do substrato	(V)	-70	-70	-70	-70
Tensão	(V)	435	435	458	458
Corrente	(A)	3,64	3,60	5,69	5,69
Tempo de deposição	(s)	840	85	500	500
Substrato		Wafer Si	Wafer Si	Wafer Si	Al polido

Tabela 6.1: Parâmetros de deposição das amostras

Em todas as deposições foi utilizado o mesmo alvo de elevada pureza (99,999%), de composição nominal: $W_{0,90}Ti_{0,10}$ (pd.).

²⁹Deixa-se a sugestão de pelo menos determinar a temperatura máxima atingida pelo substrato, utilizando autocolantes com registo de temperatura.

Capítulo 7

Análise dos resultados

Todos os resultados de Microscopia electrónica apresentados neste capítulo foram obtidos no [CE-MUP](#), no microscópio designado FEI Quanta 400FEG ESEM/EDAX Genesis X4M.

7.1 Composição

Na figura [7.1](#), apresenta-se o espectro obtido por [XEDS](#) das amostras WTi1500W-900nm e da WTi2600W -700nm.

Estes espectros foram cuidadosamente medidos, nomeadamente tendo em conta a orientação da incidência do feixe electrónico. Garantiu-se que a região excitada, fosse apenas o filme³⁰.

As composições calculadas pelo programa associado ao equipamento, a partir dos espectros exibidos, foram $W = 96,8\%$, $Ti = 3,2\%$ (pd) para a amostra WTi1500W-900nm, e $W = 97,8\%$, $Ti = 2,2\%$ (pd) para a WTi2600W-700nm. Portanto, mesmo considerando um erro de 0,3%, que é o usual neste tipo de medidas, se conclui que:

1. O teor de Ti do filme depositado é significativamente inferior ao teor presente no alvo;
2. Com o aumento da potência de deposição, a quantidade relativa de Ti incorporado no filme diminui.

Estas observações estão de acordo com a discussão apresentada na sec. [5.4.1](#).

Para corroborar o exposto acerca da região excitada, estimou-se por simulação a dimensão da zona de interação entre os eletrões incidentes e o tungsténio. Na figura [7.2](#) apresenta-se uma secção transversal de um filme de tungsténio, e linhas a cores que delimitam superfícies atravessada por uma determinada percentagem de eletrões, quer isto dizer, que pela linha verde passam 25% dos eletrões incidentes, pelo que, se conclui que parte significativa dos destes atingem profundidade superiores a 100 nm. Logo o espectro, e respetiva análise de composição, do filme WTi1500-100nm resulta da interação dos eletrões com o filme e com o substrato, pelo que esses resultados não foram considerados.

³⁰Na gíria da microscopia electrónica essa região é denominada de “pêra”.

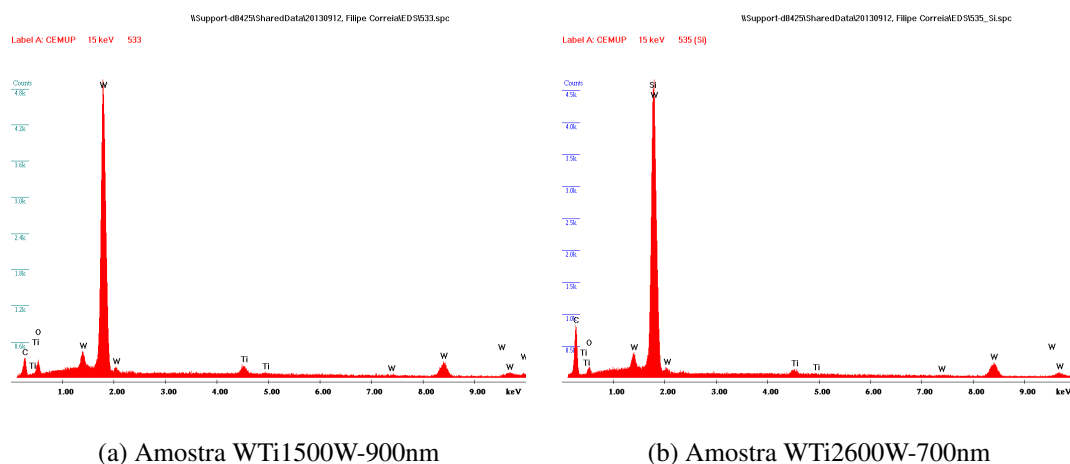


Figura 7.1: Espectros de XEDS

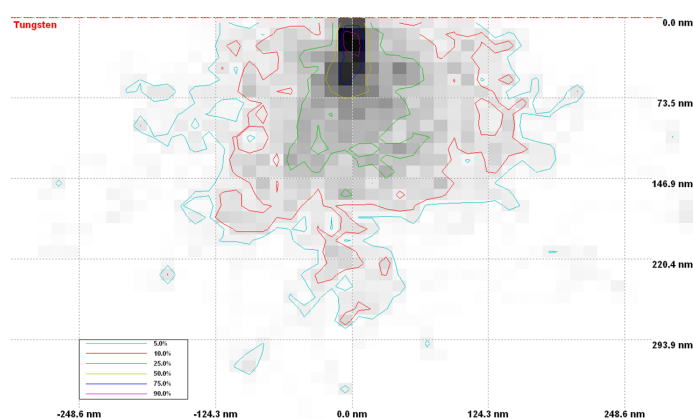


Figura 7.2: Simulação da distribuição espacial dos eletrões numa amostra de tungsténio para um feixe incidente acelerado com uma tensão de 15 kV

Na tabela 7.1 são resumidamente apresentados os resultados obtidos através do SEM, nomeadamente a composição dos filmes, a espessura, a morfologia e a adesão.

Designação das Amostras	Unidades	R 533	R 534	R 535	R535 Al
Espessura	(nm)	931	107	720	Inconclusivo
Composição W	(% pd)	96,8	97,8	98,0	Inconclusivo
Composição Ti	(% pd)	3,2	2,2	2,0	Inconclusivo
Morfologia		Colunar	Colunar	Colunar	Inconclusivo

Tabela 7.1: Caraterísticas dos filmes depositados (obtidas por SEM)

7.2 Morfologia

Foi indicado e explicado, no capítulo 5, que a morfologia expectável para os filmes depositados a partir de alvos de $W_{90}Ti_{10}$ por PCM é a colunar.

Na figura 7.3 apresentam-se duas imagens de SEM dos filmes WTi1500-900nm obtidas imediatamente após se partir as amostras. Sem nenhum tipo de preparação, quebraram-se as amostras e colocaram-se no porta-amostra do microscópio eletrônico.

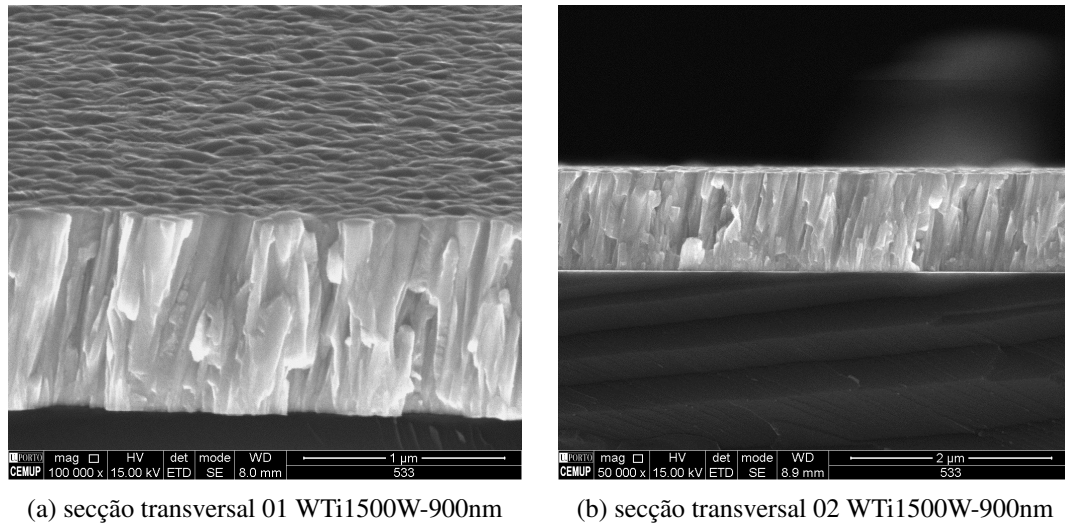


Figura 7.3: Imagens SEM da secção transversal da amostra WTi1500W-900nm

Como se infere das figuras 7.3, a estrutura do filme WTi1500-900nm é colunar. Na figura 7.5b é possível atestar que a fratura é intergranular e não intragranular³¹, pois a topografia é coerente com a estrutura colunar observada em secção transversal.

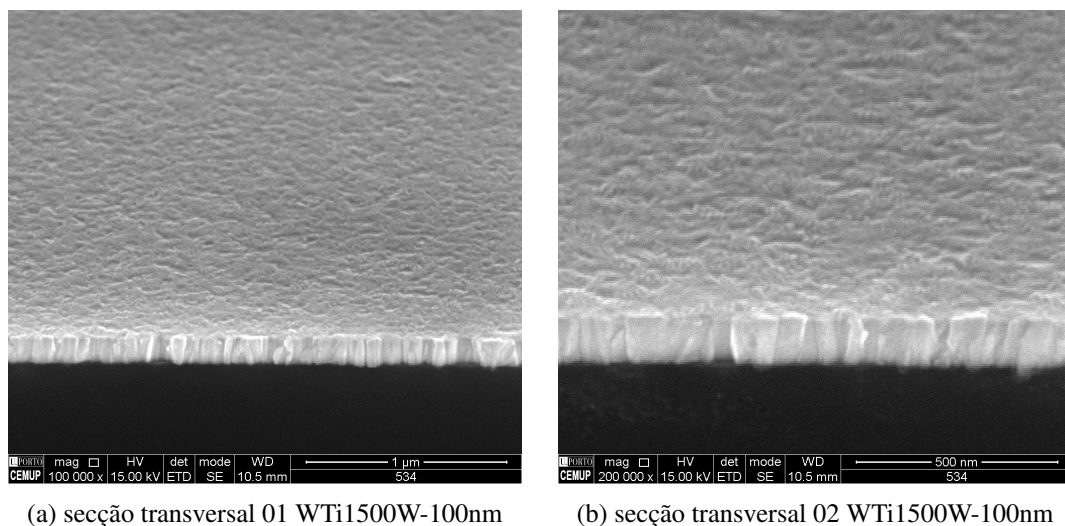


Figura 7.4: Imagens SEM da secção transversal da amostra WTi1500W-100nm

A figura 7.4 comprova que os filmes de aproximadamente 100 nm de espessura, os WTi1500-100nm, também detêm estrutura colunar, estimando-se a largura das colunas em menos de 50 nm.

³¹Provavelmente a designação mais correta seria intercolunar e intracolunar.

Na figura 7.5a é possível observar que nos primeiros 100 nm, o filme é constituído por colunas mais finas. É usual que à medida que a espessura aumenta, as colunas que crescem mais rapidamente prevalecem, extinguindo as outras. Não se consegue, no entanto quantificar a distribuição do tamanho de grão nas amostras. pelo que não se conseguiu verificar o aumento do tamanho de grão com o aumento da potência de deposição, como é mencionado na secção 5.4.4, nem a porosidade dos filmes.

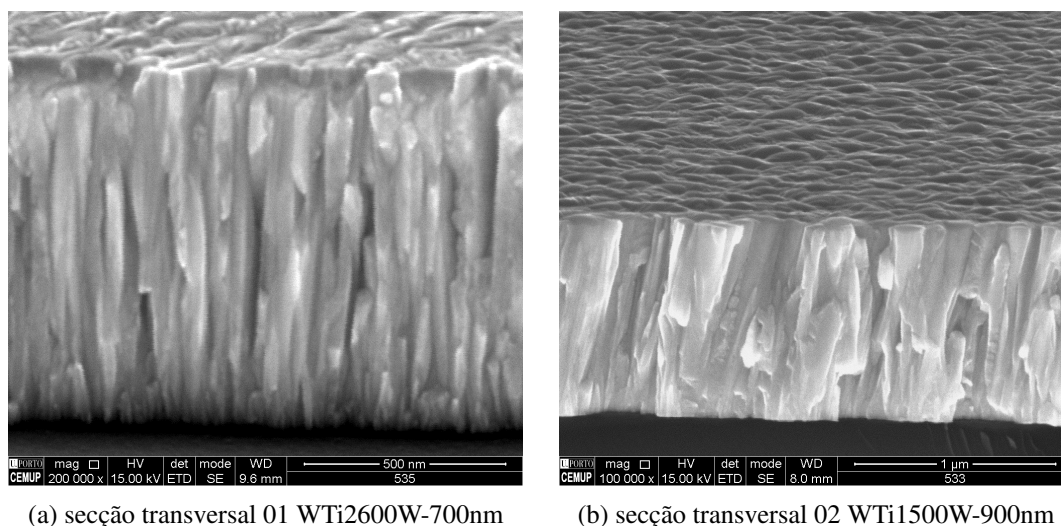


Figura 7.5: Imagens SEM da secção transversal da amostra WTi1500W-900nm e da WTi2600W-700nm

Em suma, para as condições de deposição utilizadas obtivemos filmes com morfologia característica da primeira zona do SZD apresentado na secção 2.4.

7.3 Estrutura Cristalina

A estrutura cristalina das fases presentes nas amostras foram determinadas através da análise de padrões de DRX. O equipamento utilizado para a sua obtenção foi um difratómetro de raios X, o D5000X da Siemens, capaz de identificar fases cristalinas com 3% da massa total analisada. O difratómetro pode ser utilizado para colectar dados extremamente precisos, adequados para análises mais elaboradas, do tipo Rietveld, recorrendo a programas como o FullProf ©, Rietica ©, PowderCell © e GSAS ©.

Numa análise exaustiva dos padrões de raios X, esses programas são, ou não, utilizados em função da informação que se deseja obter. Assim, se se pretende determinar o estado de tensão do filme e/ou o tamanho de grão, resultados importantes no âmbito da caracterização que se está a fazer, utiliza-se p.ex. o XFit © ou Topas ©, enquanto que programas como FullProf © ou Arit © são mais utilizados na determinação de parâmetros básicos (a , b , c , α , β e γ) [144].

O tratamento dos dados apresentado em seguida foi efetuado com o auxílio de um programa elaborado para efetuar tratamentos de padrões em geral. Não foi utilizado um programa específico para

a DRX, pelo que não possui bases de dados necessárias para identificar e determinar automaticamente a posição dos picos.

A determinação da posição dos picos de difração foi efetuada através do ajuste de funções Gaussianas, somente na vizinhança destes, numa gama com cerca de 10° em 2θ . Os programas mais apropriados ajustam as Gaussianas para toda a gama de medidas e têm em consideração a atenuação do sinal com o aumento de 2θ .

Utilizou-se a geometria Bragg-Brentano, conhecida como $(\theta \setminus 2\theta)$. Para filmes finos, a técnica de incidência rasante, a $(\alpha \setminus \theta - \alpha)$, teria sido mais adequada, porque a informação do padrão é maioritariamente proveniente da interação entre a radiação X e o filme, minimizando o sinal proveniente do substrato [145, 144], mas o equipamento utilizado não possui essa funcionalidade. Na figura 7.6 apresentam-se os padrões de difração detetados na gama medida de $2\theta = 20^\circ$ até 80° das 3 amostras. Note-se que a escala utilizada nas ordenadas, as contagens, não é linear mas logarítmica de base 10. Foi propositadamente empregue esta forma de apresentar. Apesar de dificultar a interpretação quantitativa, melhora a qualitativa, visto que torna perceptível num só gráfico todos os máximos locais dos padrões.

Numa primeira abordagem aos padrões de difração apresentados procuraram-se as similitudes. As mais notórias foram:

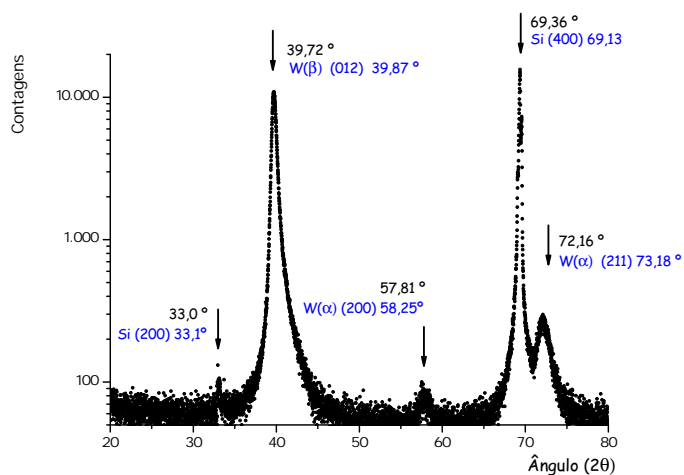
- Presença de um pico, próximo do Si (400) que se situa a $69,13^\circ$ para a radiação $K_{\alpha 1}$ (Cu);
- Presença de um pico, próximo do W-(β) (012) que se situa a $39,87^\circ$ para a radiação $K_{\alpha 1}$ (Cu).

Como se comprova pela análise apresentada na figura 7.7, os picos próximos dos 69° são provenientes dos planos (400) do Si do substrato, mas não só.

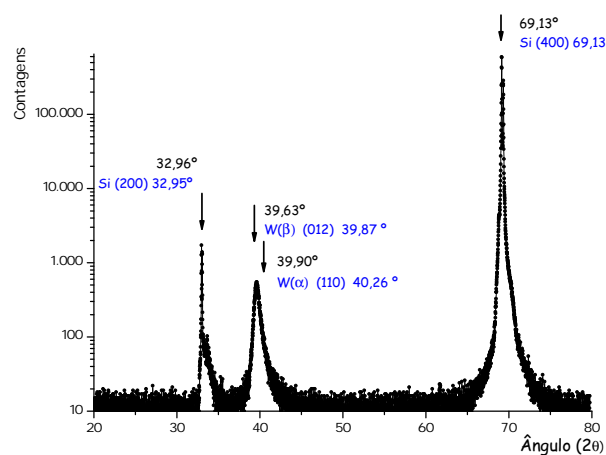
Analisa-se a relação entre a magnitude das contagens entre o pico $69,13^\circ$ do Si com outros picos, em particular com os picos próximos do W-(β) (012)³² a $39,87^\circ$. Como é expectável, a maior intensidade relativa do pico Si (004) é observada na amostra WTi1500W-100nm, porque é a mais fina. Este raciocínio não é verificado entre as amostras WTi1500W-900nm e WTi2600W-700nm. Na WTi1500W-900nm a magnitude dos picos é da mesma ordem de grandeza, enquanto que na WTi2600W-700nm o pico do Si (004) é inferior em mais de duas ordens de grandeza. Até ao momento, não se consegue interpretar esses resultados de forma irrefutável, formulam-se hipóteses que necessitam de mais estudos para serem validadas:

- O filme de WTi2600W-700nm, apesar de menos espesso ser mais denso, pois foi depositado com uma potência superior, o que explicaria por que o sinal do substrato é relativamente menos intenso nesse filme do que no WTi1500W-900nm;
- A fase W-(β) do filme WTi2600W-700nm ser mais texturada segundo o plano (012) do que o filme WTi1500W-900nm. Porém a bibliografia refere que o aumento da texturização provém do aumento da tensão de polarização aplicada ao substrato, e não do aumento da potência de

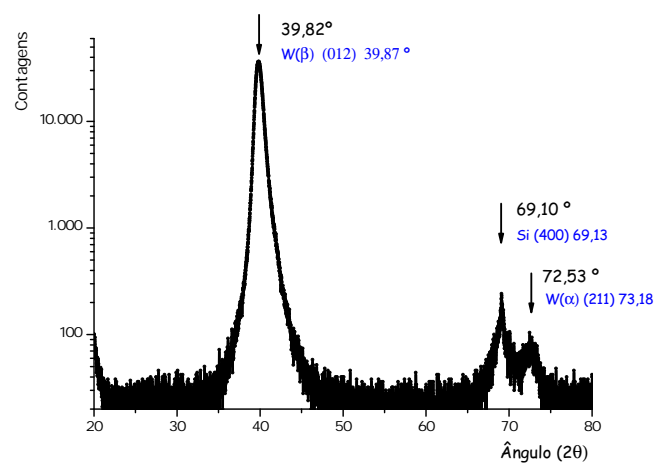
³²Pico de maior intensidade relativa dessa estrutura.



(a) Amostra WTi1500W-900nm

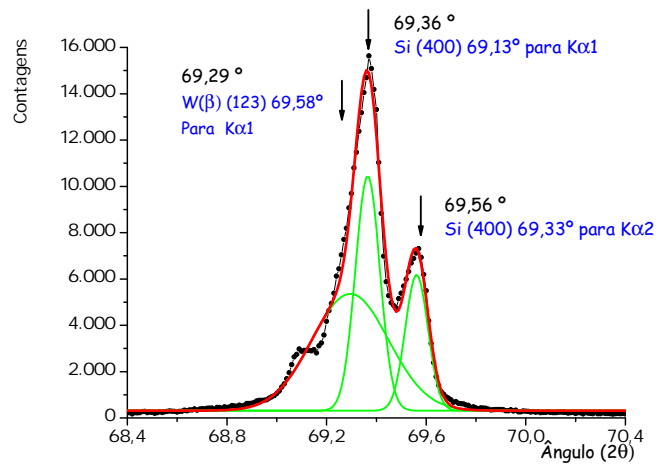


(b) Amostra WTi1500W-100nm

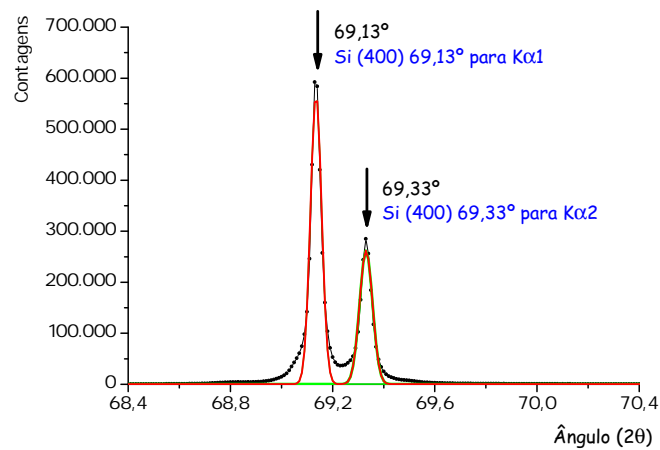


(c) Amostra WTi2600W-700nm

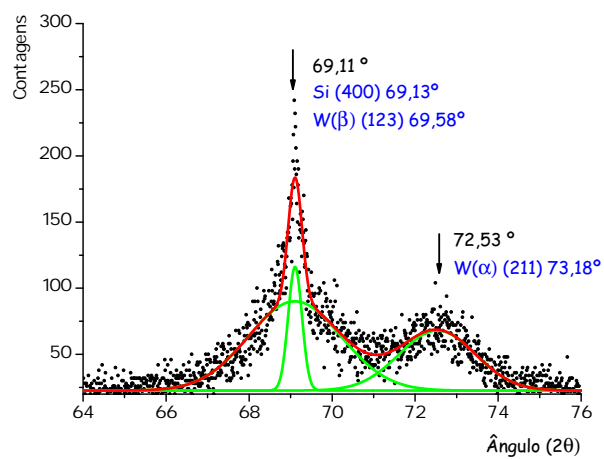
Figura 7.6: Padrões de DRX, em toda a gama de ângulos medidos



(a) Amostra WTi1500W-900nm



(b) Amostra WTi1500W-100nm



(c) Amostra WTi2600W-700nm

Figura 7.7: Padrões de DRX, na vizinhança do pico de Si (004)

deposição [57]. É necessário não ignorar que a tensão de polarização “efectiva” do plasma varia com o aumento da potência de deposição.

O sinal proveniente do substrato torna a análise dos dados mais complexa, tanto mais quanto mais próximas forem as distâncias interatômicas dos planos do filme das do substrato. No caso em análise, esta dificuldade surge porque, para a radiação utilizada, o plano (004) do Si tem um pico nos $69,13^\circ$, o plano do W-(β) (123) em $69,58^\circ$ e o W-(α) (211) em $73,18^\circ$. Esta dificuldade é visível nas figuras 7.7a e 7.7c: na 1ª verifica-se que o pico (400) do Si distorce o (123) da fase W-(β), na 2ª é o sinal da fase W-(α) dos planos (211) que é deformado.

Como o substrato é monocristalino, pode retirar-se informação desse indesejável efeito e aferir do alinhamento do goniómetro. A partir da figura 7.7 estima-se o desalinhamento do goniómetro aos $63,13^\circ$, indicados na tabela 7.2. Deve ter-se em atenção que o desalinhamento assinalado é forçosamente função do ângulo θ . Pode ter origem mecânica, pelo que não se pode efetuar um cálculo e transladar todos os valores das abcissas, até porque as medidas das diferentes amostras não foram consecutivamente efetuadas, logo é possível a existência de diferentes desalinhamentos do goniómetro entre medidas. Uma indicação acerca do desalinhamento do goniómetro, em cada medida, é apresentada na tabela 7.2.

Amostra	WTi1500W-900nm	WTi1500W-100nm	WTi2600W-700nm
Posição teórica do pico	$69,13^\circ$	$69,13^\circ$	$69,13^\circ$
Posição experimental do pico	$69,36^\circ$	$69,13^\circ$	$69,11^\circ$
Desalinhamento	$+0,23^\circ$	$0,00^\circ$	$-0,02^\circ$

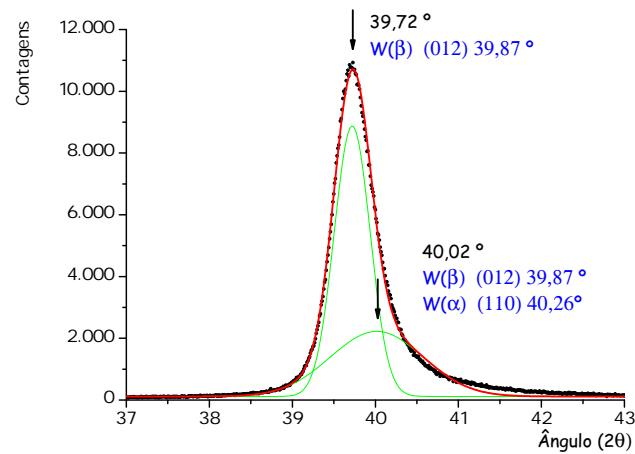
Tabela 7.2: Desalinhamentos observados junto dos $69,13^\circ$.

Não possuindo bases de dados, procurou-se, na vasta bibliografia consultada, encontrar os parâmetros de rede das possíveis estruturas formadas pelo W_xTi_{1-x} , com valores de x aproximadamente igual ao das nossas amostras (2,6). Verificou-se que estes diferem significativamente³³ de publicação para publicação, por motivos experimentais e porque são função dos vários parâmetros de deposição [86, 57, 93].

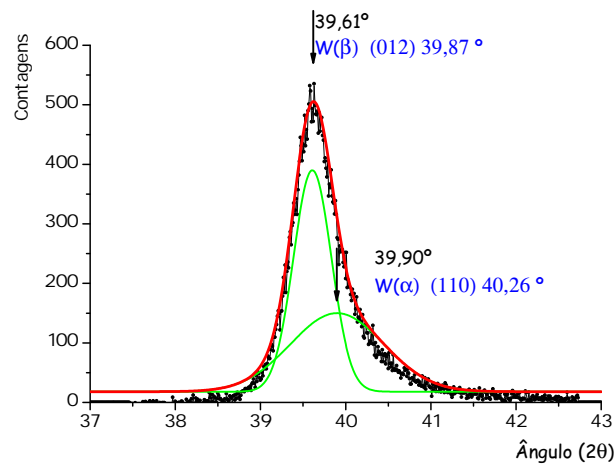
A análise quantitativa dos dados foi efetuada por comparação com valores de parâmetros de rede do tungsténio apresentados na figura 5.1a. As fases identificadas em cada amostra, assim como o afastamento observado entre os ângulos teóricos dos picos de difração e os medidos, estão apresentadas na tabela 7.3.

Na análise dos padrões de difração não foi considerada a possibilidade de se formar uma fase cuja a matriz fosse de Ti. Isto porque, em toda a bibliografia consultada, nunca é considerada essa possibilidade para alvos com teor de Ti inferior a 10%. Além disso, a quantidade relativa dessa fase seria inferior a 3%, o que a tornaria irresolúvel ao nosso detetor. Tais considerações facilitam a nossa análise, pois eliminamos a hipótese da existência dos picos de Ti de maior intensidade aos $40,17^\circ$, relativo ao plano (101). A separação desse pico com o do W-(α), aos $40,26^\circ$, seria muito complexa.

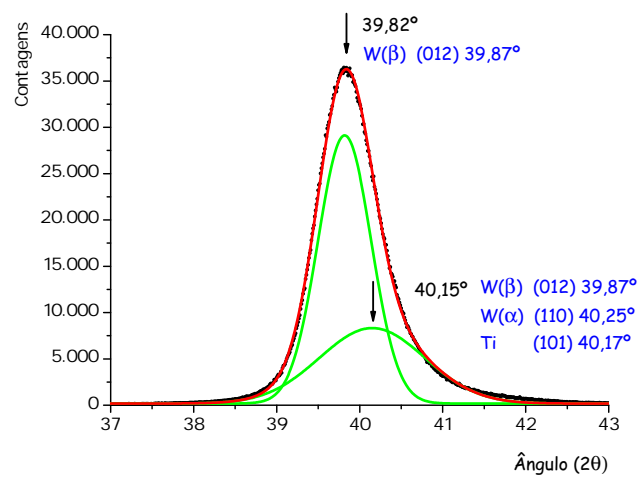
³³Significativamente, no sentido de que a diferença encontrada não permite resolver a sobreposição com outros picos.



(a) Amostra WTi1500W-900nm



(b) Amostra WTi1500W-100nm



(c) Amostra WTi2600W-700nm

Figura 7.8: Padrões de DRX na vizinhança dos picos de maior intensidade das três amostras estudadas

Amostra	Fase /Plano	Desvio teórico (%)
WTi1500W-900nm	W(α) (211)	-1,25
	W(α) (200)	-0,93
	W(α) (110)	-0,61
	W(β) (100)	-0,40
WTi1500W-100nm	W(α) (110)	-0,90
	W(β) (012)	-0,16
WTi2600W-700nm	W(α) (211)	-0,80
	W(α) (110)	-0,29
	W(β) (012)	-0,16

Tabela 7.3: Fases identificadas em cada amostra, planos responsáveis pela difração e desvio percentual ao parâmetro de rede teórico.

Como é explicado na secção 5.4.2 é usual existir um deslocamento dos picos das fases constituídas por uma matriz de W, seja a α ou a β para ângulos inferiores.

Em todas as amostras detetamos uma mistura de duas fases:

1. Solução sólida de Ti numa matriz de W-(α);
2. Solução sólida de Ti numa matriz de W-(β).

Não foi efetuado um intenso estudo de difratometria ao nível experimental, nem se teve acesso a programas capazes de efetuar um refinado tratamento dos dados, de forma a quantificar as fases presentes, mas pode afirmar-se que observamos diferenças de texturas [146]. A mais marcante é que apenas na amostra WTi1500W-900nm foi observado o pico de difração correspondente à fase W-(α) dos planos (200). Com um estudo mais aprofundado poder-se-ia obter uma figura de polos e assim definir a textura do filme, caracterização crucial nos casos em que existe anisotropia nas suas propriedades. Não se compara a amostra WTi1500W-100nm com as restantes, pois a intensidade do nível de ruído é elevada. Pelo mesmo motivo não se conclui nada com base na largura a meia altura dos picos observados, não se tentando estimar a dimensão média dos grãos. Outra análise não realizada é de tensões, que permitiria avaliar o estado de tensão dos filmes depositados.

Conclui-se que, apesar de ser ter preparado amostras em diferentes condições, com as técnicas utilizadas, não foi possível observar profundas alterações na sua estrutura cristalina.

7.4 Adesão

O W₉₀Ti₁₀ foi depositado sobre substratos de Si monocristalino, pelo que só devemos considerar válidas as apreciações acerca da adesão mencionadas neste trabalho para este sistema.

Apresentam-se, na figura 7.9, imagens da superfície dos filmes depositados. Observa-se que as amostra WTi1500W-900nm e WTi2600W-700nm apresentam delaminações, ao invés da WTi1500W-100nm, que não evidencia sinais de falta de aderência.

Na figura 7.10 mostram-se imagens da secção transversal dos filmes WTi1500W-900nm e WTi1500W-100nm embutidos em resina. Observa-se, na figura 7.10a, que a amostra

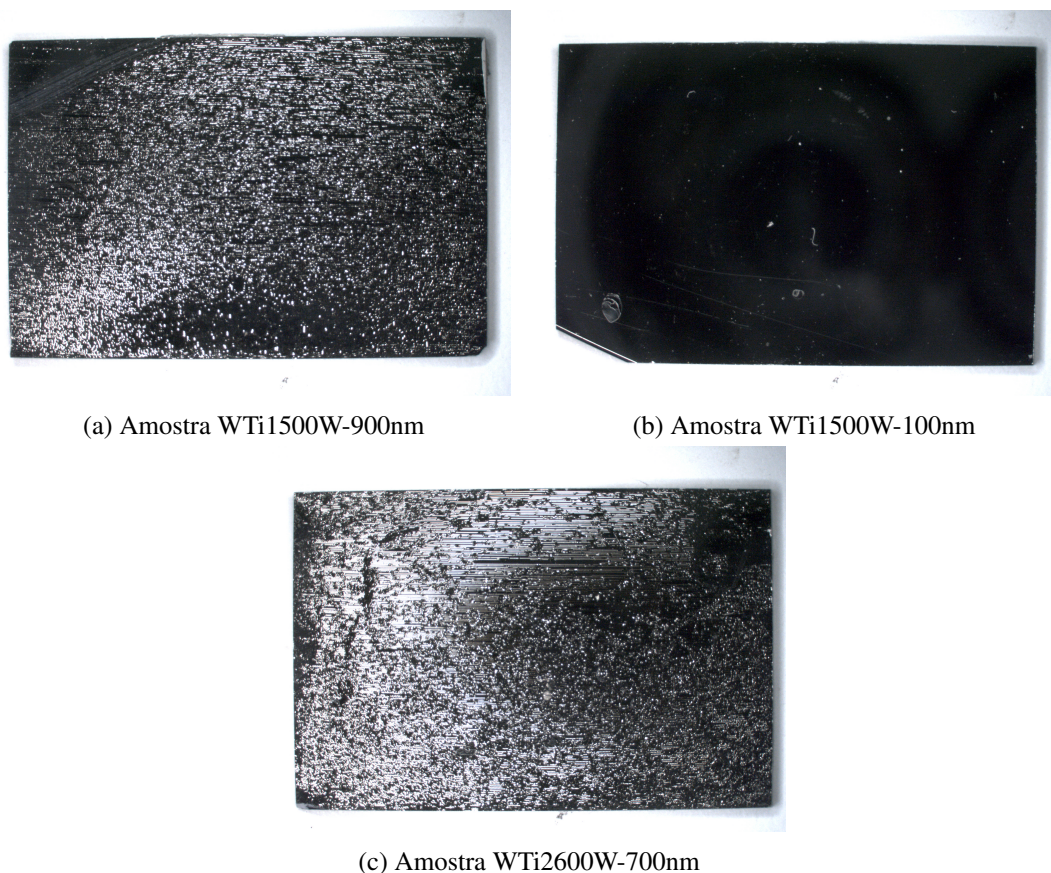


Figura 7.9: Imagens macroscópicas dos filmes depositados

WTi1500W-900nm se desprende do substrato, fixando-se à resina. Por seu lado, a amostra WTi1500W-100nm tem um comportamento significativamente distinto, mantendo-se praticamente unida ao substrato de silício (ver figura 7.10b). Na comparação destas imagens deve ter-se em conta as diferentes ampliações das imagens expostas, o que torna menos evidente a diferença do comportamento descrito.

Das imagens apresentadas (figuras 7.10 e 7.9) concluímos que as amostras WTi1500-900nm e WTi2600-700nm sofrem delaminações macroscópicas; contrariamente ao filme mais fino, a amostra WTi1500W-100nm, não apresenta sinais de delaminações. Estas considerações são válidas, independentemente da origem das delaminações observadas na figura 7.10a. Também se conclui que, na gama de potência em que foram depositados os filmes, não foi verificada nenhuma dependência entre a adesão e esse parâmetro.

Em seguida, expõem-se resultados interessantes, apesar de não constituírem objecto deste estudo. Optou-se por exibir estas imagens pela observação relevante em termos experimentais que podem ter utilidade noutros estudos.

As imagens apresentadas na figura 7.11 são impressionantes e o autor não tem conhecimento de que haja imagens similares na literatura. No limite, é possível descrever a geometria do filme como a repetição de um padrão tridimensional similar a uma “onda torcida”. A simetria das delaminações é indiscutível. A anisotropia bidimensional é facilmente inteligível se tivermos em conta que o

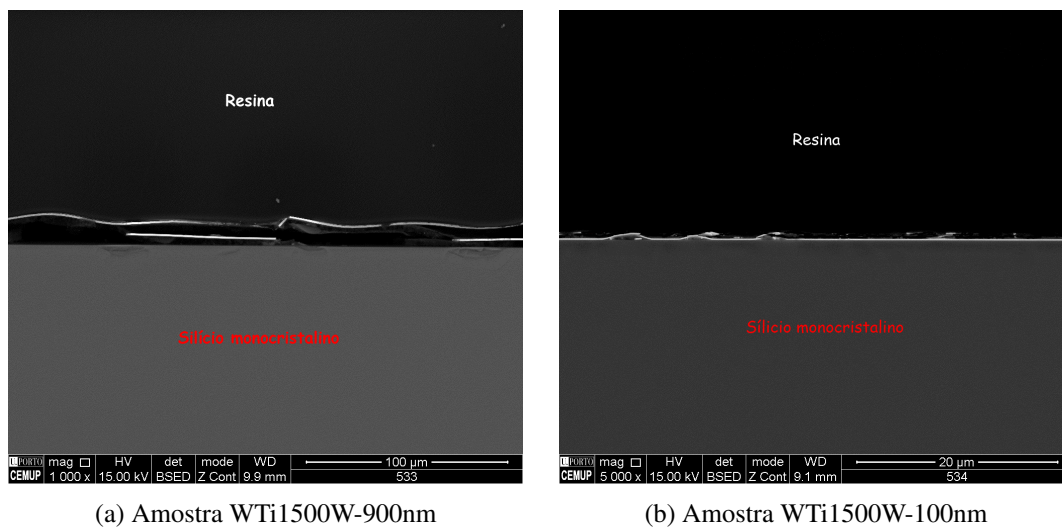


Figura 7.10: Imagens SEM de secções transversais das amostras WTi1500W-900nm e WTi1500W-100nm

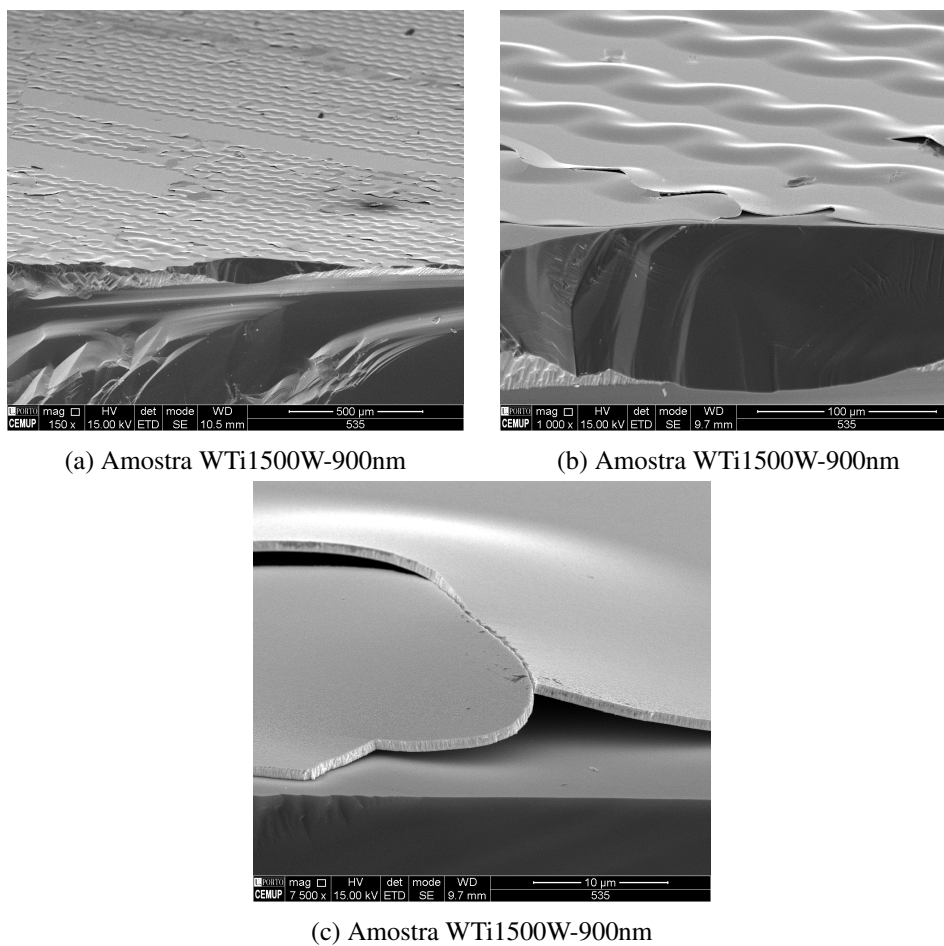


Figura 7.11: Imagem da geometria do filme de 900 nm

substrato é monocristalino. Uma possível origem desse comportamento consiste no surgimento de tensões extrínsecas, aquando do arrefecimento do filme, originadas pelos diferentes [CET](#) do silício e do tungsténio. Descartam-se os fenómenos de origem nanométricos, pois a simetria tem uma escala de comprimentos com uma ordem de grandeza situada nos micrómetros, muito acima da escala da epitaxia, e os defeitos estruturais, por esse fenómeno não ser observável no filme mais fino. Talvez uma análise de Fourier fosse indicada para determinar no espaço da frequência os números de onda associados ao fenómeno.

As propriedades de adesão dos filmes não são, nem foram, um dos principais objetivos deste trabalho, todavia a partir dos resultados apresentados, e ressalvando o que foi dito no início desta secção, podemos concluir que, para filmes com espessura inferior a 100 nm, não haverá problemas de delaminações. Em conclusão: a espessura do filme é um dos parâmetros críticos da adesão.

Capítulo 8

Conclusões

A partir do trabalho experimental realizado conclui-se que:

- Os filmes possuem uma composição química diferente do alvo, o teor de Ti incorporado no filme é menor do que o existente no alvo, quando se utiliza Ar.
- A microestrutura dos filmes produzidos foi sempre a colunar.
- Determinaram-se as estruturas cristalinas presentes nos filmes, nomeadamente uma mistura de fases:
 - Uma solução sólida de Ti numa matriz de W-(α);
 - Uma solução sólida de Ti numa matriz de W-(β).
- Mostrou-se que a técnica de Difração de Raios X permite aferir a estrutura cristalina e o parâmetro rede, além de outras propriedades não exploradas neste estudo, tudo a um custo reduzido.

O autor não pode deixar de referir que os resultados experimentais carecem de maior consistência estatística. Não foi posta em causa a reprodutibilidade nem reproducibilidade dos resultados, assim como a percentagem de certeza com que foram obtidos. Dado o tempo e os recursos disponibilizados para esta tese, e em geral para as teses de Mestrado, não serem abundantes, a discussão dos resultados carece dessa mesma análise estatística, debilidade que apenas pode ser ultrapassada com mais recursos e mais trabalho.

Complementarmente, a descrição teórica efetuada providência, a Nanium S.A., um amplo conhecimento científico e tecnológico sobre a deposição de filmes finos de $W_{90}Ti_{10}$, que lhe permitirá acelerar e diminuir futuros custos de desenvolvimento.

Anexo A

JEDEC

No ano de 1958 Jack Kilby coloca um circuito elétrico funcional num pedaço de germânio, “nasce” e o 1º circuito integrado. Com o aumento da importância da microelectrónica na sociedade a todos os níveis, nomeadamente económico e militar, a EIA (Electronic Industries Association) cria nesse ano (1958) a JEDEC (Joint Electron Device Engineering Council), agora JEDEC Solid State Technology Association. Essa associação tem como principal objetivo a standardização:

- Dos componentes electrónicos e si mesmo;
- Da classificação dos produtos;
- Das especificações técnicas que devem obedecer;
- Da forma de realizar os ensaios.

Neste âmbito foca-se os ensaios de fiabilidade pelos quais os produtos são controlados serem normalizados pela JEDEC. O Drop-Test simula a queda de um dispositivo ou os teste de ciclos térmicos que procuram simular o efeito dos ciclos térmicos a que estão sujeitos os dispositivos durante o seu tempo de vida, p.ex um ciclo dia/noite pode ter uma amplitude térmica de 20°C em 12 horas, não é comercialmente possível estar 2 anos a espera de resultados. Para o efeito utiliza-se um factor de envelhecimento (AF: Aging Factor), que pelo agravamento das condições simula o decorrer do tempo de forma mais rápida. Existem vários modelos, Hall-berg Peck’s Model, ou Arrhenius. Toda esta discussão tem subjacente o cálculo do tempo de vida de um dispositivo, de modo a garantir que é superior ao garantido contratualmente.

Anexo B

Acerca da termalização

O modelo apresentado na secção 2.3.2 assenta na teoria cinética dos gases de *Maxwell* que se baseia no trabalho de *Bernoulli* e na distribuição de *Boltzman*. A teoria cinética dos gases é aplicada tendo em conta os seguintes pressupostos:

- As partículas movem-se isotropicamente em todas as direcções;
- As moléculas movem-se em linha recta entre as colisões;
- As colisões são perfeitamente elásticas;
- Os diâmetros das partículas são desprezáveis quando comparados com a distância percorrida entre as colisões;
- As forças inter-partículas são desprezáveis, excepto durante as colisões;
- O tempo característico de uma colisão é muito menor que o período entre as colisões;
- As partículas são aproximadas a esferas perfeitas, rígidas e extremamente pequenas;
- O volume total ocupado pelas moléculas é desprezível se comparado ao volume do recipiente;
- As partículas estão em constante movimento aleatório, colidindo entre si e com as paredes do recipiente;
- As partículas colidem com a parede do recipiente, ocorrendo uma transferência de momento, directamente relacionada com a pressão do gás;
- A energia cinética das partículas é directamente proporcional a temperatura do gás.

Baseados nestes pressupostos, foi apresentada na secção 2.3.2 a expressão 2.1 que estabelece a relação entre, o livre percurso de médio de uma partícula e as propriedades da gás envolvente, em função da pressão. Na fig. B.1 apresentam-se graficamente os resultados obtidos para o livre percurso médio de partículas de W e Ti numa atmosfera de Ar³⁴.

³⁴Parâmetros retirados do Science Data Book [147].

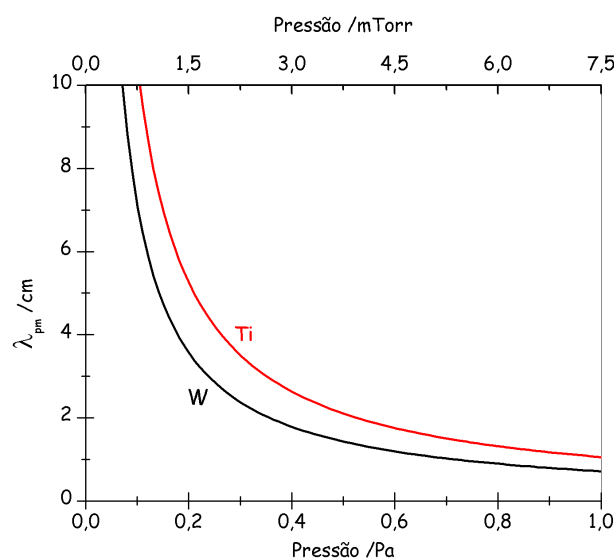


Figura B.1: Livre percurso médio das partículas de W e Ti pulverizadas, em função da pressão do Ar.

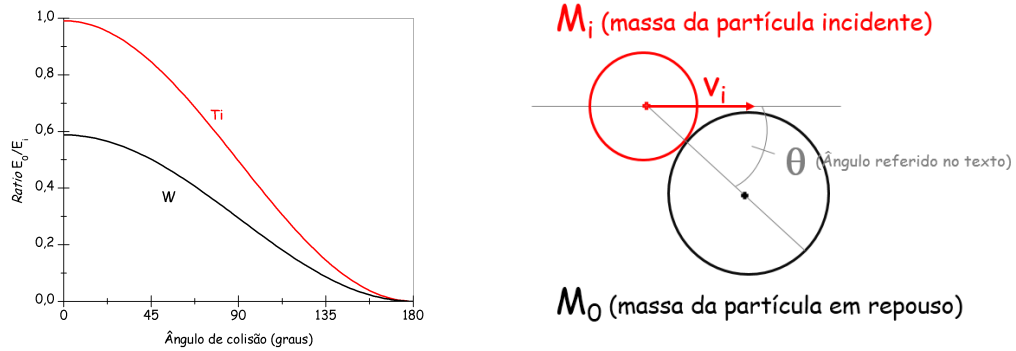
Relembra-se que, a pressão de trabalho durante a deposição dos filmes caracterizados foi de 0,3 Pa, e que a distância entre o alvo e o substrato é 6,5 cm. Observa-se na fig. B.1 que a pressão de 0,3 Pa, o livre percurso médio das partículas de W é de 2,4 cm, e de 3,5 cm para as de Ti. Então em média as partículas de Ti sofreram 1,8 colisões, e as de W 2,7 antes de chegarem ao substrato. Como é explicitado na expressão 2.2, a troca de energia numa colisão é tanto maior, tanto mais as massas das partículas forem semelhantes. Na fig. B.2a, representa-se graficamente a variação da razão das energias em função do ângulo de incidência³⁵, em colisões W-Ar, e Ti-Ar e na fig. B.2b ilustra-se o ângulo θ . A partir da fig B.2a é possível verificar que, as partículas de Ti cedem mais energia do que as de W, as partículas de Ar.

Por exemplo, para colisões frontais, $\theta = 0^\circ$, as partículas de Ti ficam totalmente termalizadas, ou seja terão uma probabilidade muito diminuta de chegar ao alvo. Por seu lado, as de W apenas cedem 60% da sua energia cinética, ou seja terão ainda, uma elevada probabilidade de chegarem ao alvo.

É claro que, a pulverização e as colisões de partículas atômicas são geridas por fenómenos mais complexos, do que os apresentados até ao momento. Pelo que na literatura mais avançada são introduzidos conceitos tais como, a distribuição de energia de *Thompson* para as partículas pulverizadas, o ângulo de dispersão baseado numa interação eléctrica do tipo *Born Mayer*, a secção eficaz de colisão, entre outros [118, 148]. Mas as considerações efectuadas acerca da termalização continuam válidas, nomeadamente a sua dependência, com a pressão, e com a relação entre as massas das partículas pulverizadas e do gas.

Na fig. B.3 é notório a diferença de termalização que existe entre as partículas de W e de Ti, acentuando-se essa diferença com o aumento da distância em relação ao alvo.

³⁵Note-se que numa colisão de duas partículas, uma delas pode ser sempre considerada em repouso. Apenas se tem de considerar o problema segundo o referencial dessa partícula.



(a) Resultados obtidos para as colisões, Ar-Ti e Ar-W.

(b) Representação do ângulo θ considerado na expressão 2.2.

Figura B.2: Variação da razão entre, a energia da partícula inicialmente em repouso e a partícula incidente, após a colisão em função do ângulo de incidência θ .

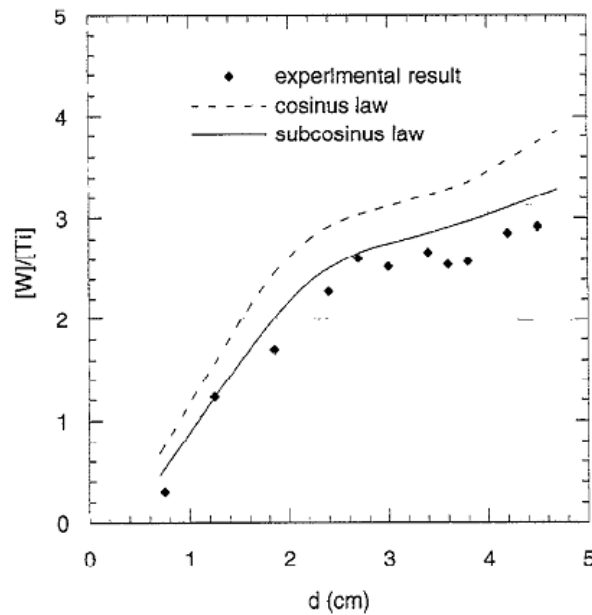


Figura B.3: Variação do *ratio* entre partículas de W pelas de Ti pulverizadas, em função da distância do alvo. Numa atmosfera de Ar a pressão de 2 Pa [118].

Referências

- [1] R. Maltiel, “Hynix SDRAM layout, process integration adapt to change,” <http://www.maltiel-consulting.com/Hynix-DRAM-31Vs44nm-layout.html>, Aug. 2013.
- [2] E. F. M. Brunnbauer, G. Beer, and T. Meyer, “Embedded wafer level ball grid array (ewlb),” in *Electronics Packaging Technology Conference, 2006. EPTC '06. 8th*, pp. 1–5, Dec 2006.
- [3] E. F. M. Brunnbauer, G. Beer, T. Meyer, H. Hedler, J. Belonio, E. Nomura, K. Kiuchi, and K. Kobayashi, “An embedded device technology based on a molded reconfigured wafer,” in *Electronic Components and Technology Conference, 2006. Proceedings. 56th*, pp. 5 pp.–, 2006.
- [4] M. Wojnowski, M. Engl, M. Brunnbauer, K. Pressel, G. Sommer, and R. Weigel, “High frequency characterization of thin-film redistribution layers for embedded wafer level bga,” in *Electronics Packaging Technology Conference, 2007. EPTC 2007. 9th*, pp. 308–314, Dec 2007.
- [5] M. Prashant, S. Yoon, Y. Lin, and P. Marimuthu, “Cost effective 300mm large scale eWLB (embedded Wafer Level BGA) technology,” in *Electronics Packaging Technology Conference (EPTC), 2011 IEEE 13th*, pp. 117–121, Dec 2011.
- [6] S. Yoon, Y. Lin, S. Gaurav, Y. Jin, V. Ganesh, T. Meyer, P. Marimuthu, x. Baraton, and A. Bahr, “Mechanical characterization of next generation eWLB (embedded wafer level bga) packaging,” in *Electronic Components and Technology Conference (ECTC), 2011 IEEE 61st*, pp. 441–446, May 2011.
- [7] Y. Jin, J. Teyseyre, X. Baraton, S. Yoon, Y. Lin, and P. Marimuthu, “Development and characterization of next generation eWLB (embedded Wafer Level BGA) packaging,” in *Electronic Components and Technology Conference (ECTC), 2012 IEEE 62nd*, pp. 1388–1393, May 2012.
- [8] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*. Elsevier Science, 2001.
- [9] D. L. Smith, *Thin-Deposition Principles and Practice*. Mc-Graw-Hill, 1995.
- [10] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, “Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors,” *Nature*, vol. 432, no. 7016, p. 488–492, 2004.
- [11] J. Vossen and W. Kern, eds., *Thin Film Processes II*. Academic Press Inc., 1991.
- [12] S. Nakaruma, S. Pearton, and G. Fasol, *The Blue Laser Diode: The Complete Story*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2nd ed., 2000.

- [13] J. Hinze and K. Ellmer, “In situ measurement of mechanical stress in polycrystalline zinc-oxide thin films prepared by magnetron sputtering,” *Journal of Applied Physics*, vol. 88, no. 5, pp. 2443–2450, 2000.
- [14] U. Schulz, “Review of modern techniques to generate antireflective properties on thermoplastic polymers,” *Appl. Opt.*, vol. 45, pp. 1608–1618, Mar 2006.
- [15] P. Baumeister, *Optical Coating Technology*. SPIE, The International Society of Photo-Optical Instrumentation Engineer, 2004.
- [16] A. Cavaleiro and M. Hosson, *Nanostructured Coatings*. Nanostructure Science and Technology, Springer Science+Business Media, LLC, 2006.
- [17] J. Gray and B. Luan, “Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 336, no. 1–2, pp. 88 – 113, 2002.
- [18] K. Bewilogua, G. Bräuer, A. Dietz, J. Gäbler, G. Goch, B. Karpuschewski, and B. Szyszka, “Surface technology for automotive engineering,” *{CIRP} Annals - Manufacturing Technology*, vol. 58, no. 2, pp. 608 – 627, 2009.
- [19] A. Bruzzzone, H. Costa, P. Lonardo, and D. Lucca, “Advances in engineered surfaces for functional performance,” *{CIRP} Annals - Manufacturing Technology*, vol. 57, no. 2, pp. 750 – 769, 2008.
- [20] P. Maaß, P. Peißker, and C. Ahner, *HandBOOK of Hot-dip Galvanization*. Wiley, 2011.
- [21] R. Heimann, *Plasma-Spray Coating: Principles and Applications*. Wiley, 2008.
- [22] E. Armelin, R. Oliver, F. Liesa, J. Iribarren, F. Estrany, and C. Alemán, “Marine paint formulations: conducting polymers as anticorrosive additives,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 59, no. 1, pp. 46–52, 2007.
- [23] V. Gentil, *Corrosão*. Livros Técnicos e Científicos, 1996.
- [24] H. Randhawa, “Hard coatings for decorative applications,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 36, no. 3–4, pp. 829 – 836, 1988.
- [25] G. Walter, “A critical review of the protection of metals by paints,” *Corrosion Science*, vol. 26, no. 1, pp. 27 – 38, 1986.
- [26] D. Manova, J. Gerlach, and S. Mändl, “Thin film deposition using energetic ions,” *Materials*, vol. 3, no. 8, pp. 4109–4141, 2010.
- [27] M. Henini, *Molecular Beam Epitaxy: From Research to Mass Production*. Elsevier Science, 2012.
- [28] K. Seshan, *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques*. Elsevier Science, 2001.
- [29] D. Mattox, *HandBOOK of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*. Materials Science and Process Technology Series, Noyes Publications, 1997.
- [30] W. McDaniel, *Collision phenomena in ionized gases*. Wiley series in plasma physics, Wiley, 1964.

- [31] D. Manos and D. Flamm, eds., *Plasma Etching: An Introduction*. Academic Press, Inc., 1989.
- [32] C. Jin, *Dépôts de TaN_x par pulvérisation cathodique magnétron à fort taux d'ionisation de la vapeur pulvérisée*. PhD thesis, Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas, Université Paris-Sud, Orsay, France, 2011.
- [33] C. Manasterski, *La pulvérisation cathodique industrielle*. Matériaux (Lausanne), Presses polytechniques et universitaires romandes, 2005.
- [34] A. Ramos, “*Produção e Caracterização de Revestimentos Multicamada de Cerâmica/Metal*,” Master’s thesis, Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal, 1997.
- [35] J. Hopwood, *Ionized Physics Vapor Deposition*. Boston, Massachusetts: Academic Press, 1999.
- [36] S. Konstantinidis, A. Hemberg, J. Dauchot, and M. Hecq, “Deposition of zinc oxide layers by high-power impulse magnetron sputtering,” *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 25, no. 3, pp. L19–L21, 2007.
- [37] J. Alami, P. Eklund, J. Emmerlich, O. Wilhelmsson, U. Jansson, H. Högberg, L. Hultman, and U. Helmersson, “High-power impulse magnetron sputtering of Ti–Si–C thin films from a Ti₃SiC₂ compound target,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 4, pp. 1731–1736, 2006.
- [38] B. Rauschenbach, “Ion beam assisted deposition—a processing technique for preparing thin films for high-technology applications,” *Vacuum*, vol. 69, no. 1–3, pp. 3 – 10, 2002. 12th International School on Vacuum, Electron and Ion Technologies, 17–22 September 2001, Varna, Bulgaria.
- [39] B. Movchan and A. Demchishin, “Structure and properties of thick condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminum oxides, and zirconium dioxide in vacuum,” *Fiz. Metal. Metalloved*, vol. 28, no. 4, pp. 653–660, 1969.
- [40] J. Thornton, “Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings,” *Journal of Vacuum Science & Technology*, vol. 11, no. 4, pp. 666–670, 1974.
- [41] J. Thornton, “High rate thick film growth,” *Annual Review of Materials Science*, vol. 7, no. 1, pp. 239–260, 1977.
- [42] R. Bunshah and R. Juntz, “Influence of condensation temperature on microstructure and tensile properties of titanium sheet produced by high-rate physical vapor deposition process,” *Metallurgical Transactions*, vol. 4, no. 1, pp. 21–26, 1973.
- [43] D. Hoffman and J. Thornton, “Internal stresses in sputtered chromium,” *Thin Solid Films*, vol. 40, no. 0, pp. 355 – 363, 1977.
- [44] A. Anders, “A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching,” *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 15, pp. 4087 – 4090, 2010.
- [45] K. Park, K. Kim, I. Raaijmakers, and K. Ngan, “The effect of density and microstructure on the performance of TiN barrier films in Cu metallization,” *Journal of Applied Physics*, vol. 80, no. 10, pp. 5674–5681, 1996.

- [46] M. Stavrev, D. Fischer, F. Praessler, C. Wenzel, and K. Drescher, "Behavior of thin Ta-based films in the Cu/barrier/Si system," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 17, no. 3, pp. 993–1001, 1999.
- [47] A. Kaloyeros and E. Eisenbraun, "Ultrathin diffusion barriers/liners for gigascale copper metallization," *Materials Research*, vol. 30, pp. 363–385, 2000.
- [48] R. Wongpiya, J. Ouyang, K. Roy, M. Deal, R. Sinclair, Y. Nishi, and B. Clemens, "Amorphous thin film TaWSiC as a diffusion barrier for copper interconnects," *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 2, 2013.
- [49] B. Liu, D. Zhao, J. Xing, L. Yang, X. Zhang, J. Guo, X. Li, L. Ma, and X. Zhang, "Ultrathin amorphous Ti–Al film used as a diffusion barrier for copper metallization," *Applied Physics A*, vol. 111, no. 3, pp. 841–844, 2013.
- [50] M. Nicolet, "Diffusion barriers in thin films," *Thin Solid Films*, vol. 52, no. 3, pp. 415 – 443, 1978.
- [51] M. Mandl, H. Hoffmann, and P. Kucher, "Diffusion barrier properties of Ti/TiN investigated by transmission electron microscopy," *Journal of Applied Physics*, vol. 68, no. 5, pp. 2127–2132, 1990.
- [52] T. Gupta, *Copper Interconnect Technology*. Springer, 2009.
- [53] S. Bhagat, H. Han, and T. Alford, "Tungsten titanium diffusion barriers for silver metallization," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 4, pp. 1998–2002, 2006.
- [54] P. Kapur, J. McVittie, and K. Saraswat, "Technology and reliability constrained future copper interconnects. I. resistance modeling," *Electron Devices, IEEE Transactions on*, vol. 49, no. 4, pp. 590–597, 2002.
- [55] P. Kapur, G. Chandra, M. James, and K. Saraswat, "Technology and reliability constrained future copper interconnects. II. performance implications," *Electron Devices, IEEE Transactions on*, vol. 49, no. 4, pp. 598–604, 2002.
- [56] A. Stamper, M. Fuselier, and X. Tian, "Advanced wiring rc delay issues for sub-0.25-micron generation CMOS," in *Interconnect Technology Conference, 1998. Proceedings of the IEEE 1998 International*, pp. 62–64, 1998.
- [57] H. Jiao, Q. X. Wang, and Z. K. Fan, "A study on the nanostructured W–Ti thin films deposited on Si," *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, vol. 42, no. 5, pp. 671–677, 2012.
- [58] M. Le, Y. Sohn, J. Lim, and G. Choi, "Effect of sputtering power on the nucleation and growth of Cu films deposited by magnetron sputtering," *Materials Transactions*, vol. 51, no. 1, pp. 116–120, 2010.
- [59] S. Murarka, R. Gutmann, A. Kaloyeros, and W. Lanford, "Advanced multilayer metallization schemes with copper as interconnection metal," *Thin Solid Films*, vol. 236, no. 1-2, pp. 257 – 266, 1993.
- [60] R. Vook, "Electrical control of surface electromigration damage," *Thin Solid Films*, vol. 305, no. 1-2, pp. 286 – 291, 1997.

- [61] K. Vanstreels, M. Pantouvaki, A. Ferchichi, P. Verdonck, T. Conard, Y. Ono, M. Matsutani, K. Nakatani, and M. Baklanov, "Effect of bake/cure temperature of an advanced organic ultra low-k material on the interface adhesion strength to metal barriers," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 7, p. 074301, 2011.
- [62] X. Zhao and H. .Liu, "Review of polymer materials with low dielectric constant," *Polymer International*, vol. 59, no. 5, pp. 597–606, 2010.
- [63] F. Faupel, V. Zaporojtchenko, A. Thran, T. Strunskus, and M. Kiene, "Metal diffusion in polymers and on polymer surfaces," in *Diffusion Processes in Advanced Technological Materials* (D. Gupta, ed.), pp. 333–363, Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [64] K. Maex, M. Baklanov., D. Shamiryan, F. Iacopi, S. Brongersma, and Z. Yanovitskaya, "Low dielectric constant materials for microelectronics," *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 11, pp. 8793–8841, 2003.
- [65] S. Pfeifer, S. Grossmann, R. Freudenberger, H. Willing, and H. Kappl, "Characterization of intermetallic compounds in Al-Cu-bimetallic interfaces," in *Electrical Contacts (Holm), 2012 IEEE 58th Holm Conference on*, pp. 1–6, 2012.
- [66] F. Haidara, M. Record, B. Duployer, and D. Mangelinck, "Investigation of reactive phase formation in the Al-Cu thin film systems," *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, no. 19–20, pp. 3851 – 3856, 2012.
- [67] Y. Guo, G. Liu, H. Jin, Z. Shi, and G. Qiao, "Intermetallic phase formation in diffusion-bonded Cu/Al laminates," *Journal of Materials Science*, vol. 46, no. 8, pp. 2467–2473, 2011.
- [68] C. Hang, C. Wang, M. Mayer, Y. Tian, Y. Zhou, and H. Wang, "Growth behavior of Cu/Al intermetallic compounds and cracks in copper ball bonds during isothermal aging," *Microelectronics Reliability*, vol. 48, no. 3, pp. 416 – 424, 2008.
- [69] H. Jiang, J. Dai, H. Tong, B. Ding, Q. Song, and Z. Hu, "Interfacial reactions on annealing Cu/Al multilayer thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 74, no. 10, pp. 6165–6169, 1993.
- [70] H. Hentzell and K. Tu, "Interdiffusion in copper–aluminum thin film bilayers. II. Analysis of marker motion during sequential compound formation," *Journal of Applied Physics*, vol. 54, no. 12, pp. 6929–6937, 1983.
- [71] Y. Funamizu and K. Watanabe, "Interdiffusion in the Al-Cu system," *Transactions of the Japan Institute of Metals*, vol. 12, no. 3, pp. 147–152, 1971.
- [72] T. Massalski, H. Okamoto, P. Subramanian, and L. Kacprzak, eds., *Binary Alloy Phase Diagrams-Second edition*. ASM International, Materials Park, Ohio, USA: American Society for Metals, 1990.
- [73] C. Macchioni, J. Rayne, S. Sen, and C. Bauer, "Low temperature resistivity of thin film and bulk samples of CuAl₂ and Cu₉Al₄," *Thin Solid Films*, vol. 81, no. 1, p. 71–78, 1981.
- [74] I. Guesmi, *Dépôt de couches minces de cuivre sur substrats polymère de formes complexes par pulvérisation cathodique magnétron avec ionisation de la vapeur*. PhD thesis, Université Paris Sud - XI, Faculté de sciences d'Orsay, École Doctorale Onde et Marie Curie, Paris, 2012.

- [75] F. Faupel, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, J. Erichsen, K. Dolgner, and A. T. M. Kiene, *Metallization of Polymers 2*. Springer-Science+Business Media New York, <http://link.springer.com/book/10.1007/978-1-4615-0563-1/page/1> ed., 2002.
- [76] J. Burkstrand, “Copper–polyvinyl alcohol interface: A study with XPS,” *Journal of Vacuum Science & Technology*, vol. 16, no. 2, pp. 363–365, 1979.
- [77] P. Bébin and R. Prud’homme, “Comparative XPS study of copper, nickel, and aluminum coatings on polymer surfaces,” *Chemistry of Materials*, vol. 15, no. 4, pp. 965–973, 2003.
- [78] H. Meyer, S. Anderson, G. Steven, L. Atanasoska, and J. Weaver, “Summary abstract: X-ray photoemission investigation of electron injection and trapping at the gold/polyimide interface,” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 6, no. 3, pp. 1002–1004, 1988.
- [79] E. Sacher, J. Pireaux, and S. Kowalczyk, eds., *Metallization of Polymers*. Washington, DC: American Chemical Society, 1990.
- [80] C. Girardeaux, E. Druet, P. Demoncy, M. Delamar, and G. Chambaud, “The polyimide (PMDA/ODA) titanium interface: An experimental and theoretical study,” *AIP Conference Proceedings*, vol. 354, no. 1, pp. 46–55, 1996.
- [81] J. G. Clabes, “Correlation of interface chemistry and growth mode of Ce on polyimide (pyromellitic dianhydride–oxydianiline),” *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 6, no. 5, pp. 2887–2892, 1988.
- [82] L. Atanasoska, S. Anderson, H. Meyer, Z. Lin, and J. Weaver, “Aluminum/polyimide interface formation: An x-ray photoelectron spectroscopy study of selective chemical bonding,” *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 5, no. 6, pp. 3325–3333, 1987.
- [83] J. Pireaux, M. Vermeersch, C. Grégoire, P. Thiry, R. Caudano, and T. Clarke, “The aluminum–polyimide interface: an electron induced vibrational spectroscopy approach,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 88, no. 5, pp. 3353–3362, 1988.
- [84] F. LeGoues, B. Silverman, and P. Ho, “The microstructure of metal-polyimide interfaces,” *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 6, no. 4, pp. 2200–2204, 1988.
- [85] F. Faupel, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, J. Erichsen, K. Dolgner, A. Thran, and M. Kiene, “Fundamental aspects of polymer metallization,” in *Metallization of Polymers 2* (E. Sacher, ed.), pp. 73–96, Springer US, 2002.
- [86] A. Priol, E. Bourhis, P. Renault, P. Muller, and H. Sik, “Structure-stress-resistivity relationship in WTi alloy ultra-thin and thin films prepared by magnetron sputtering,” *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 21, p. 213504, 2013.
- [87] S. Petrović, D. Peruško, B. Gaković, M. M. J. Kovač, A. Zalar, V. Milinović, and I. B.-R. M. Milosavljević, “Effects of thermal annealing on structural and electrical properties of sputtered W–Ti thin films,” *Surface & Coatings Technology*, vol. 204, p. 2099–2102, 2010.
- [88] S. Bhagat, N. Theodore, and T. Alford, “Thermal stability of tungsten–titanium diffusion barriers for silver metallization,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 21, pp. 7451 – 7457, 2008.

- [89] S. Petrović, N. Bundaleski, D. Peruško, M. Radović, J. Kovač, M. Mitrić, B. Gaković, and Z. Rakočević, "Surface analysis of the nanostructured WTi thin film deposited on silicon," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 12, pp. 5196 – 5202, 2007.
- [90] I. Afandiyeva, S. Askerov, L. Abdullayeva, and S. Aslanov, "The obtaining of Al-Ti₁₀W₉₀-Si(n) schottky diodes and investigation of their interface surface states density," *Solid-State Electronics*, vol. 51, no. 8, pp. 1096 – 1100, 2007.
- [91] L. Jonsson, C. Hedlund, I. Katardjiev, and S. Berg, "Compositional variations of sputter deposited Ti/W barrier layers on substrates with pronounced surface topography," *Thin Solid Films*, vol. 348, no. 1–2, pp. 227–232, 1999.
- [92] A. Furuya and O. Ohshita, "Ti concentration effect on adhesive energy at Cu/TiW interface," *Journal of Applied Physics*, vol. 84, no. 9, pp. 4941–4944, 1998.
- [93] H. Ramarotafika and G. Lemperiere, "Influence of a d.c. substrate bias on the resistivity, composition, crystallite size and microstrain of WTi and WTi-N films," *Thin Solid Films*, vol. 266, no. 2, pp. 267 – 273, 1995.
- [94] M. Milosavljević, N. Bibić, I. Wilson, and D. Peruško, "Treatment of WTi contacts on silicon with low energy argon ions," *Thin Solid Films*, vol. 164, no. 0, pp. 493 – 500, 1988.
- [95] J. Oparowski, R. J. Sisson, and R. Biederman, "The effects of processing parameters on the microstructure and properties of sputter-deposited TiW thin film diffusion barriers," *Thin Solid Films*, vol. 153, no. 1–3, pp. 313 – 328, 1987.
- [96] N. Radić, A. Tonejc, J. Ivkov, P. Dubček, S. Bernstorff, and Z. Medunić, "Sputter-deposited amorphous-like tungsten," *Surface and Coatings Technology*, vol. 180-181, no. 0, pp. 66–70, 2004. Proceedings of Symposium G on Protective Coatings and Thin Films-03, of the E-MRS 2003 Spring Conference.
- [97] V. Glebovsky, V. Yaschak, V. Baranov, and E. Sackovich, "Properties of titanium-tungsten thin films obtained by magnetron sputtering of composite cast targets," *Thin Solid Films*, vol. 257, no. 1, pp. 1 – 6, 1995.
- [98] J. Lloyd, J. Clemens, and R. Snede, "Copper metallization reliability," *Microelectronics Reliability*, vol. 39, no. 11, pp. 1595 – 1602, 1999.
- [99] S. Hong, J. O'Sullivan, M. Jonsson, and N. Rimmer, "Improvements in TiWN barrier technology for devices using Au metallisation," *Microelectronic Engineering*, vol. 64, no. 1–4, pp. 329 – 334, 2002.
- [100] G. Lutjering and J. Williams, *Titanium*. Engineering Materials and Processes, Springer, 2007.
- [101] E. Lassner and W. Schubert, *Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds*. New York, NY: Kluwer, 1999.
- [102] Y. Shen, Y. Mai, Q. Zhang, D. McKenzie, and W. M. W. McBride, "Residual stress, microstructure, and structure of tungsten thin films deposited by magnetron sputtering," *Journal of Applied Physics*, vol. 87, no. 1, pp. 177–187, 2000.
- [103] J. Murray, "The Ti-W (titanium-tungsten) system," *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 2, no. 2, pp. 192–196, 1981.

- [104] A. I. H. Committee, *ASM HandBOOK, Vol. 3 Alloys Phase Diagrams*. No. vol. 3 in ASM HandBOOK, ASM International, 1992.
- [105] A. Cavaleiro, B. Trindade, and M. Vieira, "Influence of Ti addition on the properties of W–Ti–C/N sputtered films," *Surface and Coatings Technology*, vol. 174–175, pp. 68 – 75, 2003. Proceedings of the Eight International Conference on Plasma Surface Engineering.
- [106] A. Dirks, R. Wolters, and A. Nellissen, "On the microstructure-property relationship of W–Ti(N) diffusion barriers," *Thin Solid Films*, vol. 193–194, Part 1, no. 0, pp. 201 – 210, 1990.
- [107] K. Bouziane, M. Mamor, and F. Meyer, "DC magnetron sputtered tungsten: W film properties and electrical properties of W/Si schottky diodes," *Applied Physics A*, vol. 81, no. 1, pp. 209–215, 2005.
- [108] G. Chen, L. Yang, H. Tian, and C. Hsu, "Evaluating substrate bias on the phase-forming behavior of tungsten thin films deposited by diode and ionized magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 484, no. 1–2, pp. 83 – 89, 2005.
- [109] I. Djerdj, A. Tonejc, A. Tonejc, and N. Radić, "XRD line profile analysis of tungsten thin films," *Vacuum*, vol. 80, no. 1–3, pp. 151 – 158, 2005. 10th Joint Vacuum Conference (JVC-10), Portoroz, Slovenia 28 September - 2 October 2004. Organised by the Slovenian Vacuum Society in collaboration with the Vacuum Societies of Austria, Croatia, Hungary, Czech Republic and Slovakia.
- [110] I. Noyan, T. Shaw, and C. Goldsmith, "Inhomogeneous strain states in sputter deposited tungsten thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 82, no. 9, pp. 4300–4302, 1997.
- [111] D. Bergstrom, F. Tian, I. Petrov, J. Moser, and J. Greene, "Origin of compositional variations in sputter-deposited Ti_xW_{1-x} diffusion barrier layers," *Applied Physics Letters*, vol. 67, no. 21, pp. 3102–3104, 1995.
- [112] N. Bundaleski, S. Petrović, D. Peruško, J. Kovač, and A. Zalar, "Composition of the sputter deposited W–Ti thin films," *Applied Surface Science*, vol. 254, no. 20, pp. 6390 – 6394, 2008.
- [113] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu, and H. Tawara, "Energy dependence of the ion-induced sputtering yields of monatomic solids," *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, vol. 31, no. 1, pp. 1 – 80, 1984.
- [114] M. Seah, "Pure element sputtering yields using 500–1000 eV argon ions," *Thin Solid Films*, vol. 81, no. 3, pp. 279 – 287, 1981.
- [115] N. Laegreid and G. Wehner, "Sputtering yields of metals for Ar^+ and Ne^+ ions with energies from 50 to 600 eV," *Journal of Applied Physics*, vol. 32, no. 3, pp. 365–369, 1961.
- [116] D. Bergstrom, I. Petrov, and J. Greene, " $Al/W_{1-x}Ti_x$ metal-diffusion-barrier bilayers: Interfacial reaction pathways and kinetics during annealing," *Journal of Applied Physics*, vol. 82, no. 5, pp. 2312–2322, 1997.
- [117] S. Rossmagel, I. Yang, and J. Cuomo, "Compositional changes during magnetron sputtering of alloys," *Thin Solid Films*, vol. 199, no. 1, pp. 59 – 69, 1991.

- [118] F. Clénet, P. Briaud, G. Lempérière, and G. Turban, “Experimental and modeling study of the sputtered particle transport in an r.f. magnetron discharge,” *Thin Solid Films*, vol. 346, no. 1-2, pp. 290 – 298, 1999.
- [119] M. Bilek and D. McKenzie, “A comprehensive model of stress generation and relief processes in thin films deposited with energetic ions,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 14–15, pp. 4345 – 4354, 2006.
- [120] J. Andersson, A. Ehasarian, and A. Anders, “Observation of Ti^{4+} ions in a high power impulse magnetron sputtering plasma,” *Applied Physics Letters*, vol. 93, pp. 071504–071504–3, Aug 2008.
- [121] I. Weerasekera, S. I. Shah, D. Baxter, and K. Unruh, “Structure and stability of sputter deposited beta-tungsten thin films,” *Applied Physics Letters*, vol. 64, no. 24, pp. 3231–3233, 1994.
- [122] C. Linsmeier and J. Wanner, “Reactions of oxygen atoms and molecules with Au, Be, and W surfaces,” *Surface Science*, vol. 454–456, no. 0, pp. 305 – 309, 2000.
- [123] A. Dirks, R. Wolters, and A. D. Veirman, “Columnar microstructures in magnetron-sputtered refractory metal thin films of tungsten, molybdenum and W-Ti-(N),” *Thin Solid Films*, vol. 208, no. 2, pp. 181 – 188, 1992.
- [124] S. Wang, S. Suthar, C. Hoeflich, and B. Burrow, “Diffusion barrier properties of TiW between Si and Cu,” *Journal of Applied Physics*, vol. 73, no. 5, pp. 2301–2320, 1993.
- [125] D. Hoffman and J. Thornton, “The compressive stress transition in Al, V, Zr, Nb and W metal films sputtered at low working pressures,” *Thin Solid Films*, vol. 45, no. 2, pp. 387 – 396, 1977.
- [126] P. Chaudhari, “Hillock growth in thin films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 45, no. 10, pp. 4339–4346, 1974.
- [127] Y. Pauleau, “Generation and evolution of residual stresses in physical vapour-deposited thin films,” *Vacuum*, vol. 61, pp. 175–181, 2001.
- [128] G. Janssen, “Stress and strain in polycrystalline thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 17, pp. 6654 – 6664, 2007.
- [129] H. Oettel, R. Wiedemann, and S. Preißler, “Residual stresses in nitride hard coatings prepared by magnetron sputtering and arc evaporation,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 74–75, Part 1, no. 0, pp. 273 – 278, 1995. Fourth International Conference on Plasma Surface Engineering.
- [130] J. Thornton and D. Hoffman, “Stress-related effects in thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 171, no. 1, pp. 5 – 31, 1989.
- [131] A. Detor, A. Hodge, E. Chason, Y. Wang, H. Xu, M. Conyers, A. Nikroo, and A. Hamza, “Stress and microstructure evolution in thick sputtered films,” *Acta Materialia*, vol. 57, no. 7, pp. 2055 – 2065, 2009.
- [132] P. Guduru, E. Chason, and L. Freund, “Mechanics of compressive stress evolution during thin film growth,” *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 51, no. 11–12, pp. 2127 – 2148, 2003. Proceedings of a Symposium on Dynamic Failure and Thin Film Mechanics, honoring Professor L.B. Freund.

- [133] E. Chason, B. Sheldon, L. Freund, J. Floro, and S. Hearne, “Origin of compressive residual stress in polycrystalline thin films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, p. 156103, Mar 2002.
- [134] C. Davis, “A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment,” *Thin Solid Films*, vol. 226, no. 1, pp. 30 – 34, 1993.
- [135] H. Windischmann, “An intrinsic stress scaling law for polycrystalline thin films prepared by ion beam sputtering,” *Journal of Applied Physics*, vol. 62, pp. 1800–1807, Sep 1987.
- [136] O. Knotek, R. Elsing, G. Krämer, and F. Jungblut, “On the origin of compressive stress in PVD coatings — an explicative model,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 46, no. 3, pp. 265 – 274, 1991.
- [137] P. Stuart, “Some measurements of stress in thin films prepared by low pressure triode sputtering,” *Vacuum*, vol. 19, no. 11, pp. 507 – 511, 1969.
- [138] G. Seryogin, S. Golovato, S. Smith, and K. Williams, “NiV stress control utilizing PVD with an Ar/N₂ gas mixture,” in *Microelectronics International Symposium 45TH 2012. (IMAPS 2012)*, pp. 73–78, 2012.
- [139] K. O’Donnell and J. K. R. Post, “Stress control in NiV, Cr and TiW films used in UBM and backside metallization,” in *Flip Chip Technology Conference, Austin, Texas 2002*, 2002.
- [140] P. Wissmann and H. Finzel, *Electrical resistivity of thin metal films*. No. n.º 223 in Electrical resistivity of thin metal films, Springer, 2007.
- [141] D. Choi, C. Kim, D. Naveh, S. Chung, A. Warren, N. Nuhfer, M. Toney, R. Coffey, and K. Barmak, “Electron mean free path of tungsten and the electrical resistivity of epitaxial (110) tungsten films,” *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 045432, Jul 2012.
- [142] G. Chen, H. Tian, C. Lin, G. Chen, and H. Lee, “Phase transformation of tungsten films deposited by diode and inductively coupled plasma magnetron sputtering,” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 22, no. 2, pp. 281–286, 2004.
- [143] K. O’Donnell, “Under bump metallurgy for lead-free solder,” *Advanced Packaging*, vol. 13, pp. 21–23, 2004.
- [144] M. Birkholz, *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. Wiley, 2006.
- [145] J. Rousseau and A. Gibaud, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie: Cours et exercices corrigés*. Sciences sup, Dunod, 2007.
- [146] K. Salamon, O. Milat, N. Radić, P. Dubček, M. Jerčinović, and S. Bernstorff, “Structure and morphology of magnetron sputtered W films studied by x-ray methods,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, no. 9, p. 095304, 2013.
- [147] R. Tennent, ed., *ScienceDataBook*. Oliver & Boyd, 1971.
- [148] A. Bogaerts, M. V. Straaten, and R. Gijbels, “Description of the thermalization process of the sputtered atoms in a glow discharge using a three dimensional monte carlo method,” *Journal of Applied Physics*, vol. 77, no. 5, pp. 1868–1874, 1995.